Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.,

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

No. 11
НОЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1958

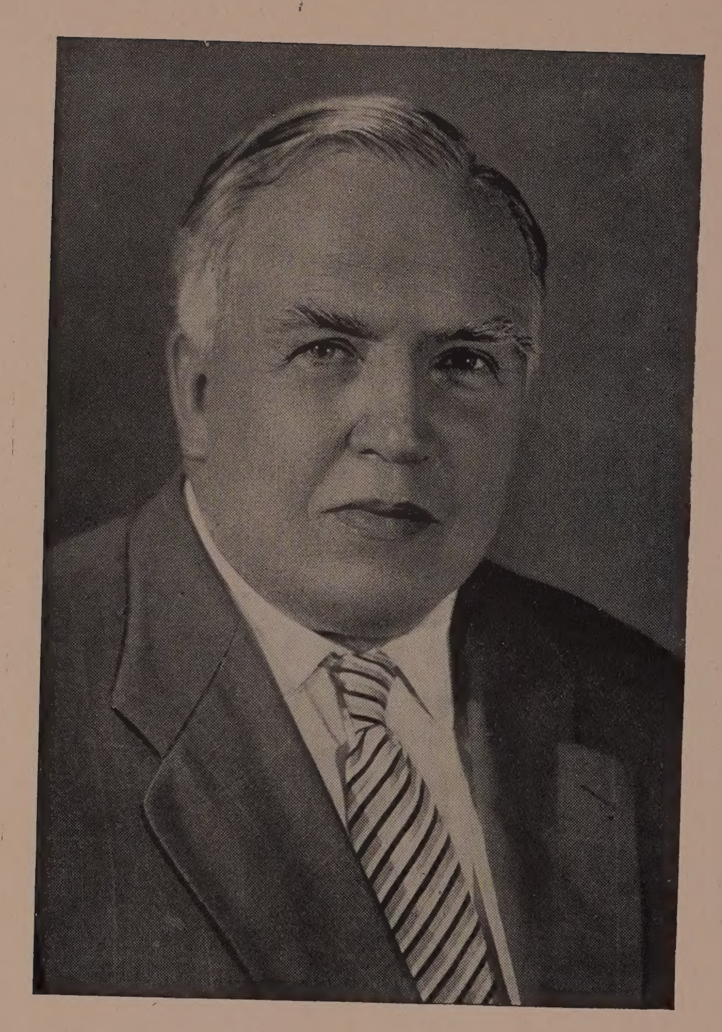
Ind

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47,
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Подписано к печати 6/XI-1958 г. Т-11820 Формат бумаги 70×108 1/16. Бум. л. 3 3/4
Печ. л. 10,27+2вкл. Уч-изд. л 11,6 Тираж 3225 экз. Заказ 964

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10



ПЕТР АЛЕКСАНДРОВИЧ
РЕБИНДЕР

Глубокоуважаемый Петр Александрович!

Отделение химических наук Академии наук СССР и Редколлегия журнала «Известия АН СССР, Отделение химических наук» сердечно поздравляют Вас с шестидесятилетием со дня рождения и тридцатипятилетием Вашей научной деятельности.

Ваши исследования в области физико-химии поверхностных явлений и современной коллоидной химии образуют в настоящее время новое научное направление — физико-химическую механику, являющуюся научной основой ряда важнейших отраслей промышленности.

Желаем Вам, дорогой Петр Александрович, доброго здоровья и многих лет плодотворной научной деятельности.

Отделение химических наук
Академии наук СССР
и Редколлегия журнала
«Известия АН СССР,
отделение химических наук»

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1958, № 11

ГЛАВНЫЕ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ

Майский пленум Центрального Комитета Коммунистической партии Советского Союза заслушал и обсудил доклад первого секретаря Центрального Комитета КПСС, председателя Совета Министров СССР тов. Н. С. Хрущева «Об ускорении развития химической промышленности и особенно производства синтетических материалов и изделий из них для удовлетворения потребностей населения и нужд народного хозяйства».

Постановление Пленума ЦК КПСС предусматривает рост производства важнейших химических продуктов в 1959—1965 гг. не менее, чем в 2—3 раза, а производства искусственных и синтетических волокон и пластических масс в 4,5—8 раз. Пленум ЦК КПСС отметил, что успешное осуществление поставленной задачи имеет огромное значение для дальнейшего технического прогресса всех отраслей народного хозяйства, для развития производительных сил, наиболее эффективного использования природных богатств страны и удовлетворения в достатке потребностей населения в тканях, одежде, обуви и других товарах широкого потребления. Для решения этой задачи в семилетнем плане (1959—1965 гг.) предусматриваются необходимые капиталовложения в химическую промышленность, наиболее полное и комплексное использование ресурсов химического сырья, особенно природного и попутного газа, нефтезаводских газов и продуктов коксохимии, а также развитие химической переработки продукции лесной промышленности и сельскохозяйственных отходов. Должен быть резко увеличен выпуск современной аппаратуры, машин, приборов и средств автоматизации, в которых нуждается химическая промышленность, для чего предусматривается как привлечение действующих машиностроительных предприятий, так и ускоренное строительство новых специализированных машиностроительных заводов.

Особое место в решении Пленума ЦК КПСС занимают вопросы организации научно-исследовательской работы по химии и физике полимеров, вопросы разработки и внедрения экономичных процессов получения и переработки синтетических материалов и других продуктов, приобретающих сейчас решающее значение.

Для решения поставленных задач должны получить ускоренное развитие теоретические исследования в ряде областей химической науки и необходимо расширение опытных работ по получению новых полимерных материалов. При общем высоком уровне развития химии в СССР в некоторых ее направлениях имеется значительное отставание и особенно в области искусственных и синтетических волокон и пластических масс. Анализ причин этого отставания показал, что корни его лежат в серьезных недостатках в организации научно-исследовательских и опытных работ, в недостаточно рациональном расходовании ежегодно выделяемых для этих целей сотен миллионов рублей и в распылении средств по многочисленным и часто неактуальным темам. Кроме того, некоторые научные учреждения и ученые работают оторванно от запросов промышленности и годами ничего не дают стране, а отдельные научные работники длительное время заняты старыми работами и не занимаются поисками новых путей в науке. Эффективность работы ряда

институтов снижается также из-за плохой координации их деятельности, наличия параллелизма в тематике, что приводит к нерациональному использованию специалистов и порождает безответственность.

Академия наук СССР, академии наук союзных республик и высшие учебные заведения страны уделяли недостаточное внимание разработке научных проблем, связанных с производством и применением синтетических материалов.

Каковы основные задачи, которые стоят перед советскими учеными-химиками? Неотложным делом следует прежде всего считать всемерное развитие теоретических и поисковых работ в области полимеров и исходных материалов с тем, чтобы в ближайшие годы занять в этой области ведущее место в мире. Большие задачи стоят также перед работающими в области полимерных материалов отраслевыми научно-исследовательскими институтами и их опорными пунктами — заводскими лабораториями. Сложность решения этих задач выдвигает новые требования перед учеными самых разнообразных специальностей от физика-теоретика, до химика и биолога. С целью организации этих усилий во всесоюзном масштабе при Отделении химических наук АН СССР создан Ученый Совет по полимерам. Он будет направлять и координировать научную работу, способствовать реализации практических и теоретических достижений в этой области.

В своем докладе на сессии Академии наук СССР в июне 1958 г. президент Академии наук СССР акад. А. Н. Несмеянов, охарактеризовав важнейшие синтетические материалы, пути их получения и особенности строения, отметил многообразие и сложность фундаментальных задач, налагаемых на советскую науку требованием быстрого развития работ в области высокополимерных соединений. Эта область нечто гораздо большее, чем раздел органической химии или вообще химии. Это новая фаза развития целого комплекса наук, главным образом химии, физики, биохимии и биологии, требующая введения новых научных понятий и методов работы. Создание новых материалов и широкое использование их в практике требует кооперации ученых и инженеров самых разнообразных специальностей. В работах по синтезу высокомолекулярных соединений необходимо отходить от методов низкомолекулярной органической химии, глубже изучать процессы биосинтеза и разрабатывать неорганическую и элементоорганическую высокомолекулярную химию.

В процессе разработки высокополимерной химии исключительно велика роль физических исследований, основным направлением которых должно явиться установление связи между строением молекул и свойствами полимеров. Важной частной задачей при этом является изучение взаимного расположения цепных молекул в массе полимерного материала. Установление связи между строением цепной молекулы, характером молекулярной упаковки и комплексом механических свойств требует проведения широкого исследования последних. При этом механические свойства полимерных материалов и композиций на их основе должны быть измерены и оценены совершенно новыми методами. Без этого широкое внедрение новых материалов в технику станет невозможным.

Одной из важнейших задач получения высококачественных волокон и анизотропных пленок является проблема ориентации молекул в полимерах, а поскольку промежуточным звеном при изготовлении из полимеров различных изделий (волокон, пленок и др.) являются растворы — исследование последних будет иметь существенное значение. Должны быть получены данные по распределению молекул по молекулярным весам, форме и размерам отдельных молекул полимеров; необходимо установить зависимость формы и размеров молекул полимеров от их внутреннего строения и взаимодействия с растворителем. Следует применить новейшие физические методы изучения строения веществ

и таким путем разработать методы установления функций распределения молекул полимеров по различным характеристикам нерегулярности их строения по типам разветвленности, порядку чередования звеньев и т. п. Подлежит также разрешению задача создания основ теории процессов переработки и формирования полимеров с целью использования механохимических явлений для сохранения и улучшения свойств полимеров в процессе переработки. Велико число и других задач, которые стоят перед наукой в связи с разработкой проблемы высокополимерных соединений.

В целях значительного расширения объема научно-исследовательских работ в этой области и сокращения сроков их проведения в 1958—1960 гг. намечается расширение сети научных учреждений. Одновременно должны быть расширены некоторые высшие учебные заведения, а также созданы новые, готовящие специалистов для промышленности полимерных материалов. В Академии наук СССР ряд институтов будет расширен. Будут созданы новые институты. В Институте элементоорганических соединений АН СССР будет организован новый отдел с основным направлением работ по использованию элементоорганических (кремнеорганических, фосфорорганических и др.) и неорганических мономеров для синтеза полимерных продуктов. В этом же институте будут разрабатываться теоретические основы химии высокополимеров и будет вестись синтез новых типов волокнообразующих полимеров. Новые отделы, создаваемые в Институте высокомолекулярных соединений, охватят работы в области синтеза новых полимеров, сополимеров и блокполимеров, а также вопросы, связанные с изучением физико-химических свойств полимеров, кинетики каталитической полимеризации, деструкции и стабилизации полимеров. Создаваемые в Институте химической физики лаборатории позволят развить работы по кинетике полимеризации и кинетике окислительных процессов переработки углеводородов, а также разрабатывать теоретические основы получения блокполимеров и привитых полимеров, физику и физико-химию армированных пластиков и др. В Институте физической химии будет поставлена разработка научных основ применения полимеров в строительстве, в сельском хозяйстве (для структурирования почв) и для других целей. Для этого создаются новые лаборатории. Кроме того, этот институт должен будет усилить работы по каталитическому синтезу мономеров, по макрокинетике каталитических процессов, по использованию излучений в полимеризации, вулканизации и проводить ряд других свойственных его профилю работ. Работы по синтезу мономеров с использованием каталитических процессов и излучений будет развивать Институт органической химии. Вопросы использования нефти, природных и попутных газов, для получения полупродуктов полимерных материалов будут разрабатываться во вновь создаваемом на базе Института нефти АН СССР—Институте нефтехимического синтеза в Москве. На периферии создаются: Институт органической химии АН СССР в Казани, как научный центр по нефтехимии для нефтяных районов Второго Баку; Институты органической химии в Новосибирске и Иркутске (в составе Новосибирского отделения АН СССР), как научно-теоретические центры восточных районов страны по вопросам нефтехимического синтеза и химии полимеров. Тесную связь с ними будет осуществлять создаваемый в Новосибирске Институт катализа. Большое значение в деле развития химической науки будет иметь дальнейшее глубокое и всестороннее развертывание работ в области природных соединений и, в первую очередь, химии белка. В связи с этим создается Институт природных соединений АН СССР с основным направлением работ в области строения белка, полисахаридов и целлюлозы, а также синтеза биологически активных веществ. Для координирования этих работ при Отделении химических наук АН СССР создан совет по химии природных соединений.

Работая по единому плану с научными институтами АН СССР, научные учреждения промышленности должны значительно укрепить свои кадры и материально-техническую базу, создать современные спроектированные на высоком техническом уровне экспериментальные установки и принять участие в организации опытных цехов и опытных заводов.

Перед советскими учеными-химиками стоит исключительно ответственная роль в организации мероприятий по развитию химической науки. Внеочередной XXI съезд Коммунистической партии Советского Союза рассмотрит конкретные цифры развития народного хозяйства СССР на 1959—1965 гг., в которых развитие химической науки и промышленности будут определены в соответствии с решением Майского пленума ЦК КПСС.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 11

С. З. МАКАРОВ и Н. К. ГРИГОРЬЕВА

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 15. ИЗОТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ 10° ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $Ca(OH)_2$—H_2O_2—H_2O И ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТВЕРДЫХ ФАЗ

Тройная система $Ca(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O была ранее изучена [1] в пределах температур от 0 до —21° методом растворимости. Установлено, что вполне достоверными продуктами взаимодействия растворов гидроокиси кальция с перекисью водорода являются твердые фазы перекисного типа: гидраты перекиси кальция $CaO_2 \cdot 8H_2O$ и $CaO_2 \cdot 2H_2O$ и дипергидрат перекиси кальция $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$. Термический анализ [2] подтвердил, что все твердые фазы действительно являются индивидуальными перекисными соединениями кальция, и позволил определить пределы устойчивости этих фаз. Изотермы растворимости [1] показали области их существования и условия образования в зависимости от температур и концентрации перекиси водорода в растворе.

ИЗОТЕРМА 10°

При 10° система $Ca(OH)_2$—H_2O_2—H_2O изучалась от самых слабых концентраций перекиси водорода до 93%. Результаты опытов приведены в табл. 1 и графически представлены на треугольной диаграмме фиг. 1.

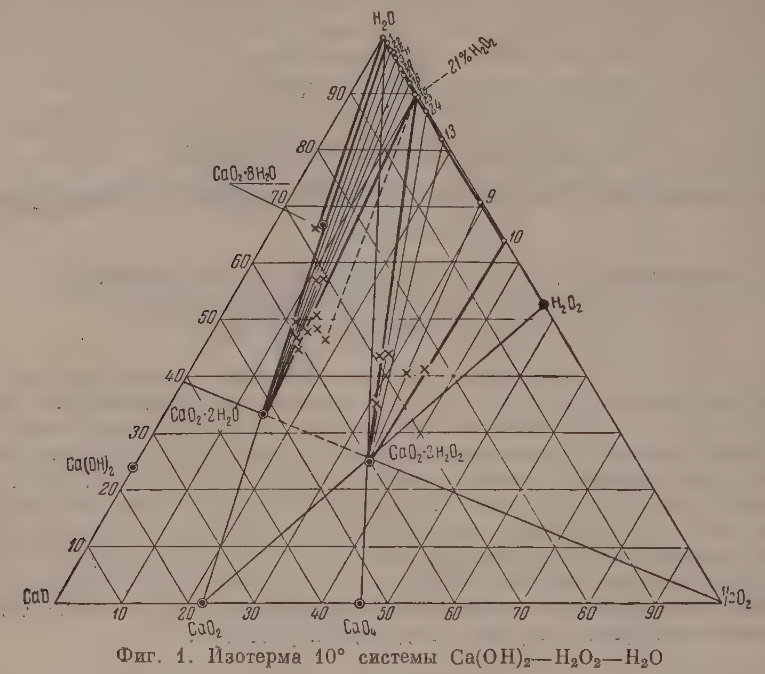
Таблица 1

Изотерма 10° системы $Ca(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O

№ точек	Концентрация исходной H_2O_2		Состав жидких фаз в %				Состав остатков в %			Состав твердых фаз
	на H_2O_2	на акт. O_2	акт. O_2	CaO	H_2O	H_2O_2	акт. O_2	CaO	H_2O	
1	5,40	2,54	0,05	0,10	99,85	0,106	6,82	27,00	66,18	$CaO_2 \cdot 8H_2O$
22	8,11	3,81	0,76	0,064	99,18	1,61	13,12	40,07	46,81	$CaO_2 \cdot 2H_2O$
12	10,0	4,70	2,15	0,07	97,78	4,57	11,85	38,70	49,45	То же
11	12,2	5,73	2,65	0,075	97,28	5,64	12,05	30,6	57,89	„
3	16,0	7,52	3,50	0,11	96,39	7,44	11,40	31,50	57,10	„
20	20,0	9,40	5,36	0,18	94,46	11,40	14,33	37,61	48,06	„
21	22,0	10,34	6,20	0,22	93,62	13,19	14,65	40,80	44,55	„
16	31,0	14,57	7,80	0,31	91,89	16,60	15,56	36,22	48,22	„
15	36,0	16,92	9,81	0,36	89,83	20,87	18,05	35,72	46,23	„
2	28,5	13,40	9,85	0,28	89,87	20,95	14,35	35,05	50,60	
23	37,0	17,40	10,22	0,22	89,56	21,74	31,14	33,93	34,93	$CaO_2 \cdot 2H_2O_2$
24	44,6	20,96	12,80	0,26	86,94	27,23	27,38	28,98	43,64	То же
13	52,0	24,44	17,85	0,33	81,82	38,00	28,75	27,38	43,87	„
9	84,0	39,48	29,00	0,32	70,68	61,70	32,83	26,83	40,34	„
10	93,0	43,71	36,90	0,11	62,99	78,51	35,10	23,70	41,20	„

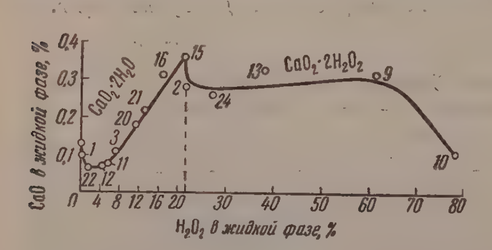
При 10° почти совсем исчезает область существования октогидрата перекиси кальция. $CaO_2 \cdot 8H_2O$ обнаружен только при концентрации H_2O_2 в жидкой фазе, не превышающей 0,10%. В основном существуют только две

фазы $CaO_2 \cdot 2H_2O$ в интервале концентрации H_2O_2 от 0,10 до 22,0% и $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ — в интервале концентрации H_2O_2 от 22,0 до 78,5%, до предела, после которого наблюдается сильное разложение H_2O_2 в растворе.



Фиг. 1. Изотерма 10° системы $Ca(OH)_2—H_2O_2—H_2O$

На диаграмме фиг. 2 графически в прямоугольных координатах приведены данные растворимости твердых фаз системы, выраженные в процентах CaO, в зависимости от содержания H_2O_2 в жидкой фазе. Данные наглядно показывают, что в диаграмме 10° существуют две ветви растворимости одна соответствует $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$, другая $CaO_2 \cdot 2H_2O$. Растворимость



Фиг. 2. Изотерма 10° системы $Ca(OH)_2—H_2O_2—H_2O$

$CaO_2 \cdot 2H_2O$ с повышением концентрации H_2O_2 заметно повышается, а растворимость $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ колеблется в пределах 0,22—0,32% и затем выше 60% содержание H_2O_2 резко падает.

ПОЛИТЕРМИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА

На основании данных изотерм растворимости (табл. 2) в пределах температур от —21 до + 10° построена политермическая диаграмма (фиг. 3) тройной системы $Ca(OH)_2—H_2O_2—H_2O$. Наибольшее поле занимает дипергидрат перекиси кальция. При температурах от —10 до + 10° при низких концентрациях H_2O_2 это поле граничит с полем дигидрата перекиси кальция $CaO_2 \cdot 2H_2O$, а от —10 до —21° непосредственно с полем $CaO_2 \cdot 8H_2O$. При высоких концентрациях H_2O_2 в жидкой фазе поле $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ ограничивается при —21 до 0° областью существования твердой перекиси

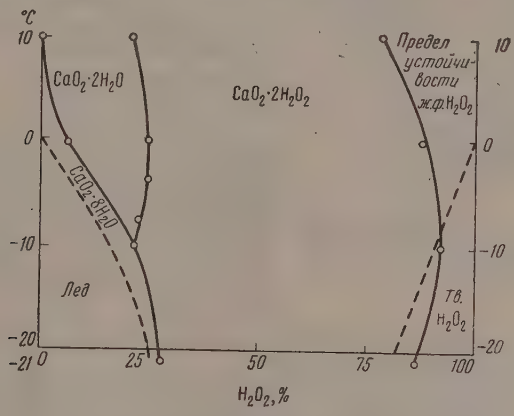
Таблица 2

Границы полей кристаллизации твердых фаз тройной системы $Ca(OH)_2$— H_2O_2 — H_2O

Фазы	Концентрация H_2O_2 в жидкой фазе в % при температуре в °С			
	10	0	—10	—21
$CaO_2 \cdot 8H_2O$	0,0—0,10	0,0—6,0	14,8—21,8	24,5—28,0
$CaO_2 \cdot 2H_2O$	0,10—22,0	6,0—24,8	Нет	Нет
$CaO_2 \cdot 2H_2O_2$	22,0—78,5	24,8—88,0	21,8—91,0	28,0—82,0

водорода, а при более высоких температурах — пределом устойчивости растворов перекиси водорода.

Дигидрат перекиси кальция $CaO_2 \cdot 2H_2O$ возникает при температуре выше — 10° и с повышением температуры его область заметно расширяется, достигая при 10° концентрации перекиси водорода 22%. Октогидрат перекиси кальция существует при всех исследуемых нами температурах. Однако области его существования различны. Так, при — 21° область эта очень ограниченна и $CaO_2 \cdot 8H_2O$ существует при довольно высоком содержании H_2O_2 в жидкой фазе от 24,5 до 28%. Это вполне



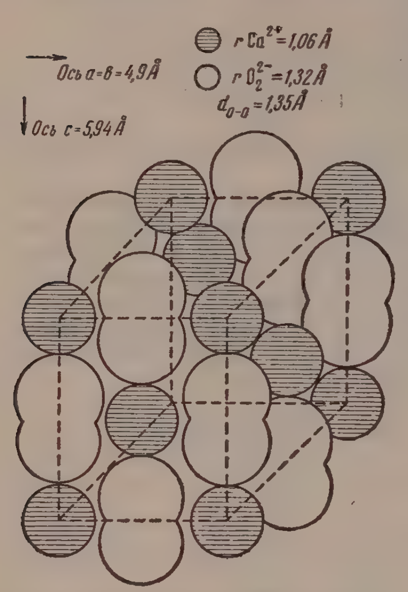
Фиг. 3. Политермическая диаграмма системы $Ca(OH)_2$—H_2O_2—H_2O

понятно, если учесть, что ниже — 21° растворы, содержащие меньше 24% H_2O_2, замерзают. При повышении температуры от — 21 до — 10° область $CaO_2 \cdot 8H_2O$ незначительно расширяется от 14,8 до 21,8% и сдвигается к более слабым концентрациям, уступая место $CaO_2 \cdot 2H_2O$, который при температуре ниже — 10° не образуется. Эта область также ограничивается замерзаемыми растворами. При дальнейшем повышении температуры до 0° область существования $CaO_2 \cdot 8H_2O$ сдвигается к слабым концентрациям H_2O_2 в жидкой фазе, не превышающим 5—6%. С повышением температуры до 10° область образования $CaO_2 \cdot 8H_2O$ значительно уменьшается, достигая при 10° всего 0,10% H_2O_2 в жидкой фазе.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ФАЗ И ИХ МИКРОФОТОГРАФИИ

В дополнение к ранее приведенной характеристике твердых фаз системы были приведены рентгенографические исследования перекисных соединений кальция, а также сделаны их микрофотографии. Рентгено-

съемка порошков этих соединений* проводилась в камерах диаметром 86,0 и 57,3 *мм* на медном излучении с никелевым фильтром. Образцы CaO_2, $CaO_2 \cdot 2H_2O$ и $CaO_2 \cdot 8H_2O$ помещались в целлулоидные капилляры и снимались при комнатной температуре. Образцы $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ помещались в капилляры из стекла пирекс и снимались при температуре ~—45°. Низкотемпературная съемка осуществлялась в специальной камере с обдувкой образца испаряющимся жидким азотом.



Фиг. 4. Схематическое изображение расположения атомов в кристаллической решетке CaO_2

Б е з в о д н а я п е р е к и с ь к а л ь ц и я. Строение CaO_2 ранее исследовалось Котовым и Райхштейн [3], Нейдингом и Казарновским [4] и Рейнгардтом [5]. Установлена принадлежность CaO_2 к тетрагональной сингонии с параметрами решетки $a = 4{,}90$ Å, $c = 5{,}94$ Å. В элементарной ячейке содержится 4 молекулы. Атомы кальция занимают в решетке положения: 000, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$, $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$, $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$. Центры тяжести молекул O_2 занимают положения: $00\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ 00$, $0\frac{1}{2}\ 0$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$. Схема расположения атомов в решетке CaO_2 представлена на фиг. 4.

На фиг. 5, *a*, *b*, *c* и *d* приведено схематическое изображение полученных нами рентгенограмм порошков CaO_2, $CaO_2 \cdot 2H_2O$, $CaO_2 \cdot 8H_2O$ и $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$, выраженное межплоскостными расстояниями в ангстремах и относительной интенсивностью линий. Полученные данные для 92% CaO_2 (фиг. 5, *a*) имеют хорошее совпадение с данными Рейнгардта, полученными для образца с содержанием 75% CaO_2.

Безводная перекись кальция в обычных условиях представляет собой мелкокристаллический порошок светло-кремового цвета, оттенок которого зависит от степени дисперсности. Кристаллическая структура CaO_2 отчетливо проявляется и при микроскопическом исследовании, причем кристаллы CaO_2 образуют кристаллические скопления, анизотропные в поляризованном свете, что указывает на принадлежность их к симметрии более низкой, чем кубическая. Рентгеновский анализ определяет их принадлежность к тетрагональной сингонии. Размер получаемых кристаллов обычно не превышает 30—40 μ.

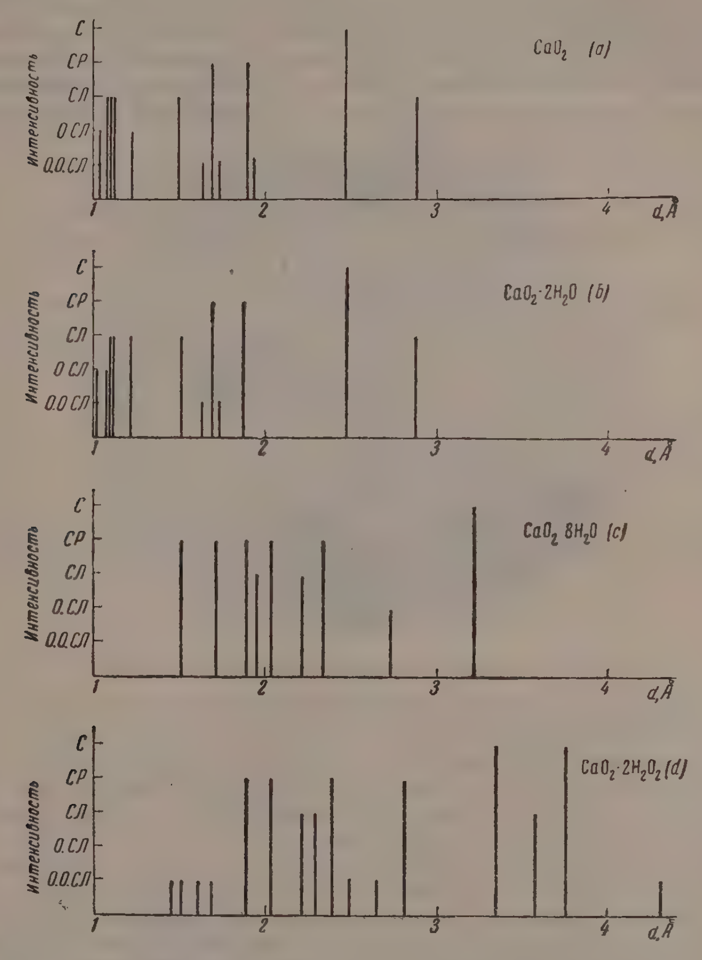
Д и г и д р а т п е р е к и с и к а л ь ц и я. Образец $CaO_2 \cdot 2H_2O$, который подвергался рентгеносъемке, содержал 91% $CaO_2 \cdot 2H_2O$. Рентгенограмма, полученная от этих порошков, схематически изображена на фиг. 5, *b* и сходна с рентгенограммой для CaO_2, что позволяет предположить, что введение двух молекул воды в кристаллическую решетку CaO_2 значительно не изменяют основного каркаса решетки этого соединения.

Кристаллическая структура $CaO_2 \cdot 2H_2O$ проявлена более отчетливо, чем у безводной CaO_2. При увеличении (×160) отдельные кристаллы размером в 40 μ довольно хорошо образованы, анизотропны и менее склонны к агрегации. Степень анизотропии подобна безводной CaO_2, в связи с чем

---

* Исследования проводились в Лаборатории перекисных соединений ИОНХ АН СССР под руководством Г. А. Гольдер.

следует считать, учитывая общую форму этих кристаллов, имеющих тетрагональный облик, что кристаллы $CaO_2 \cdot 2H_2O$ будут иметь степень симметрии также не выше тетрагональной. Кристаллические порошки $CaO_2 \cdot 2H_2O$ окрашены в рыжеватый цвет, тем более интенсивно, чем крупнее кристаллы.

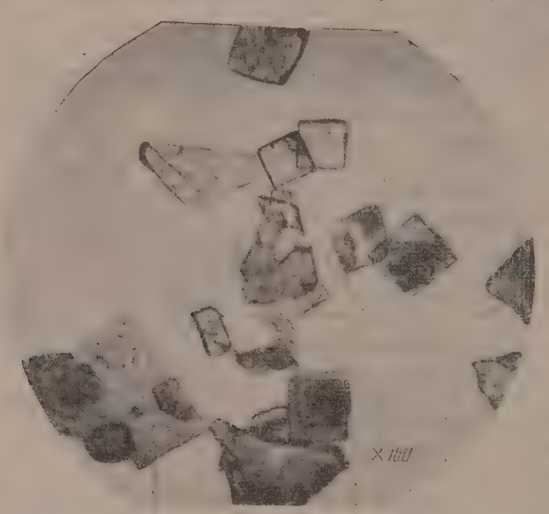


Фиг. 5. Диаграмма интенсивности главнейших линий рентгенограмм соединений перекиси кальция

Октогидрат перекиси кальция. Строение октогидрата перекиси кальция изучалось Шинеманом и Кингом [6]; они установили, что кристаллы $CaO_2 \cdot 8H_2O$ принадлежат к тетрагональной сингонии с параметрами решетки $a = 6{,}21$ Å, $c = 11{,}00$ Å. Число молекул в элементарной ячейке равно 2; пространственная группа D_{4h}^{8} — p4/ncc. В соответствии с пространственной группой атомы кальция занимают четырехкратные положения: 4 (a) и 4 (b), $z = 0$ или $^1/_4$. Молекулы кислорода находятся в положении $^1/_2$ $^1/_2$ $^1/_2 \pm w$, где $w = 0{,}12$, а молекулы воды занимают шестнадцатикратные общие положения с параметрами $x = 0{,}30$, $y = 0{,}11$, $z = 0{,}13$. Образец $CaO_2 \cdot 8H_2O$, подвергнутый рентгеносъемке, содержал 7,10 акт. O_2 и 27,30% CaO. Рентгенограмма схематически изображена на фиг. 5, c. Полученные нами данные полностью со-

гласуются с данными Шинемана и Кинга, проводивших исследования на монокристалле.

Кристаллы $CaO_2 \cdot 8H_2O$ из всех перекисных соединений кальция наилучше образованы и представляют квадратные кристаллы тетрагональной сингонии (фиг. 6) с отчетливой анизотропией в поляризованном свете. Размеры кристаллов в зависимости от условий получения колеблются в широких пределах и достигают величины 230—240 μ. Такая величина кристаллов позволяет легко отделить их от маточника и дает возможность получения соединений высокой чистоты. В отдельных случаях наблюдаются при рассмотрении под микроскопом кристаллы, сжатые в средних



Фиг. 6. Микрофотография кристаллов $CaO_2 \cdot 8H_2O$

частях граней, что, по-видимому, связано с образованием сложных прорастаний. Кристаллы $CaO_2 \cdot 8H_2O$, белого цвета с перламутровым блеском, довольно хорошо сохраняются в неизмененном виде длительное время в герметической таре при обычной температуре. На воздухе карбонизуются. Легко отдают свою кристаллизационную воду в присутствии водоотнимающих средств и при нагревании.

Дипергидрат перекиси кальция. Рентгеносъемка порошков $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ производилась, как было указано выше, при низкой температуре ввиду их неустойчивости при комнатной температуре. Исследуемый образец представлял чистый дипергидрат перекиси кальция с примесью воды $CaO_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 0{,}9H_2O$. Рентгенограмма схематически изображена на фиг. 5, *d*. Данные рентгенограммы показывают, что межплоскостные расстояния сильно отличаются от межплоскостных расстояний исследованных выше соединений, что свидетельствует об индивидуальности этого вещества. Установление симметрии и размеров элементарной ячейки этого соединения требует дополнительных исследований. Кристаллы дипергидрата перекиси кальция имеют кристаллическую форму, подобную $CaO_2 \cdot H_2O$, но отличающуюся весьма малой устойчивостью при обычной температуре. При рассмотрении $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ под микроскопом в поляризованном свете при скрещенных николях заметно отчетливое свечение. Размер отдельных кристаллов обычно не превышает 30—40 μ. $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ в отличие от $CaO_2 \cdot 2H_2O$ не рыжеватого, а белого цвета, и при разложении кристаллизационной перекиси водорода переходят в $CaO_2 \cdot 2H_2O$. Этот переход хорошо заметен по изменению цвета кристаллов. Кристаллы $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ сохраняются длительное время только в герметической таре и при низких температурах не выше —10—20°.

ВЫВОДЫ

1. По данным изотерм растворимости от —21 до +10° построена политермическая диаграмма тройной системы $Ca(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O с твердыми фазами $CaO_2 \cdot 8H_2O$, $CaO \cdot 2H_2O$ и $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$.

2. Кристаллы гидратов и пергидратов перекиси кальция и безводной перекиси кальция принадлежат к сингонии более низкой, чем кубическая.

3. Рентгенографическое исследование порошков CaO_2 и $CaO_2 \cdot 8H_2O$ подвердило приводимые в литературе данные о принадлежности кристаллов к тетрагональной сингонии.

4. Внедрение двух молекул воды в кристаллическую решетку CaO_2 незначительно деформирует основную решетку. Молекулы воды, повидимому, занимают межатомные пустоты.

5. Рентгенограмма порошков $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ сильно отличается от рентгенограмм остальных соединений кальция, что свидетельствует об индивидуальности данного соединения.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
17.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Макаров и Н. К. Григорьева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 385.
2. С. З. Макаров и Н. К. Григорьева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 598.
3. В. Котов и С. И. Райхштейн, Ж. физ. химии 15, 1057 (1941).
4. А. Б. Нейдинг и И. А. Казарновский, Ж. физ. химии 26, 1167 (1952).
5. Reingard, Рентгенографическое исследование структуры перекисей, Отд. сов. гос. Акц. общества «Фотопленка».
6. R. Shinemann, A. King, Acta crystallogr. 4, 67 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 11

Викт. И. СПИЦЫН

ВЛИЯНИЕ РАДИОАКТИВНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Доклад на общем собрании Отделения химических наук Академии наук СССР 22 мая 1958 г.

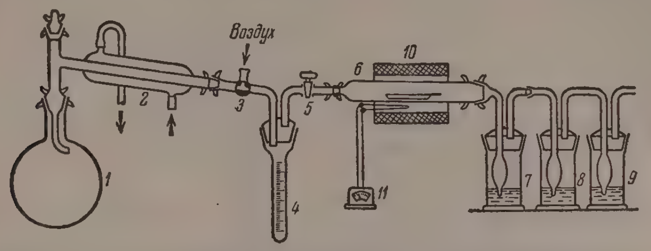
Радиоактивные превращения, происходящие в твердом теле, могут приводить к разнообразным явлениям как в его объеме, так и на поверхности. Известно, что радиоактивные препараты становятся электрически заряженными. При воздействии излучения должна наблюдаться частичная ионизация атомов или переход их в возбужденное состояние. Ядра отдачи могут создавать дефекты в кристаллической решетке вещества и приводить к ее разрыхлению, а на поверхности твердого тела образовывать дополнительные активные центры. По указанным причинам радиоактивное излучение твердых тел должно оказывать значительное влияние на гетерогенные процессы, такие как адсорбция, изотопный обмен, каталитические реакции и др. Указанные явления почти не освещались в имеющейся литературе. Несколько авторов изучали воздействие внешнего облучения на твердые катализаторы—γ-лучей [1—3], нейтронов [4], положительных ионов [5]. В ряде случаев было достигнуто таким путем увеличение каталитической активности. Работы, проведенные ранее при помощи облучения катализаторов рентгеновскими лучами, не дали определенных результатов [6].

Автор и его сотрудники исследовали влияние радиоактивного излучения твердых тел на происходящие с их участием явления изотопного обмена, адсорбции и другие процессы в гетерогенных системах*. Спицын и Михайленко изучили влияние интенсивности β-излучения серы-35 на степень изотопного обмена серы между твердым сульфатом калия, меченным при помощи S^{35}, и газообразным серным ангидридом. Исследование проводилось в одинаковых условиях при температуре 840° с препаратами K_2SO_4, отличающимися по величине удельной активности. Схема прибора изображена на фиг. 1.

Перед началом каждого опыта и после него через прибор продувался сухой воздух. Температура поддерживалась с точностью $\pm$ 5°. В каждом опыте навеска сульфата составляла 0,3—0,4 *г*; количество SO_3 — ,3 *мл*, или 0,58 *г*. Скорость тока сухого воздуха, увлекавшего с собой серный ангидрид, достигала 37 *л/ч*. Время прохождения SO_3 над изучаемым препаратом равнялось 10 мин. Навеска сульфата находилась в нагретой зоне печи 20 мин. Выбранные условия опыта (температура 840°, парциальное давление SO_3 в пропускаемой газовой смеси, равное 19,9 *мм*), как было установлено ранее [7], обеспечивали отсутствие образования весомых количеств пиросульфата. Вместе с тем сульфат калия еще не достигал точки плавления и не подвергался термической диссоциации.

* Работы проводились совместно Институтом физической химии Академии наук СССР и Химическим факультетом Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Меченые по сере препараты K_2SO_4 готовились введением в их растворы небольшого количества активного сульфата натрия, поскольку это соединение является обычной формой поставки S^{35}. Затем растворы выпаривались досуха и остаток прокаливался при 800°. Одинаковая удельная поверхность образцов K_2SO_4 достигалась тем, что тщательно измельченные препараты подвергались просеиванию на фракции при помощи шелковых сит. Размер частиц колебался до 0,17 до 0,10 *мм*.



Фиг. 1. Схема прибора для изучения изотопного обмена серы в системе $K_2\overset{*}{S}O_4$—SO_3: *1* — колба для отгонки SO_3; *2* — холодильник; *3, 5* — краны; *4* — мерная пробирка для SO_3; *6* — рабочая трубка и лодочка из кварца; *7* — промывалка (конц. H_2SO_4); *8—9* — промывалки (0,1*N* NaOH); *10* — печь; *11*—пирометр

После проведения опыта навеска активного сульфата растворялась в мерной колбе. Определенный объем раствора испарялся на листке фильтровальной бумаги, находившемся в круглой алюминиевой чашечке. Активность образца измерялась всегда в одинаковых геометрических условиях по отношению к торцевому счетчику. Полученные после опытов растворы высокоактивных препаратов разбавлялись таким образом, что величина счета импульсов во всех случаях была примерно одинакова (1500—2000 имп/мин.). С каждым препаратом различной удельной активности проводилось 4—6 опытов изотопного обмена. Степень обмена рассчитывалась по формуле

Таблица 1

Изотопный обмен серы между сульфатом калия и SO_3 при 840°

№ препарата $K_2\overset{*}{S}O_4$	Введенная примесь $Na_2\overset{*}{S}O_4$ в %	Наблюдаемая удельная активность в имп/мин·г	Абсолютная активность в m Cu/г	Количество опытов	Средняя степень обмена в %
1	0,04	$6{,}44 \cdot 10^5$	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$	5	11,7
2	0,1	$9{,}37 \cdot 10^5$	$2{,}6 \cdot 10^{-2}$	6	11,5
3	0,1	$12{,}5 \cdot 10^6$	$3{,}5 \cdot 10^{-1}$	4	26,7
4	0,4	$72{,}6 \cdot 10^6$	2,0	5	65,5
5	0,4	$80{,}4 \cdot 10^6$	2,3	5	66,9
6	2,6	$28{,}2 \cdot 10^7$	7,8	5	33,3
7	3,0	$58{,}5 \cdot 10^7$	16,2	4	36,6

$$W = (A_0 - A_1)\frac{1}{B},$$

где W — степень обмена в процентах; A_0 — активность исходной соли, принятая за 100%; A_1 — активность продукта реакции в процентах от активности исходного соединения; $B = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$; N_1 — атомная концен-

трация изучаемого элемента (серы) в пропускаемом SO_3; N_2 — атомная концентрация серы в радиоактивном препарате.

Из полученных результатов (табл. 1) следует, что скорость изотопного обмена при удельной радиоактивности $K_2\overset{*}{S}O_4 \sim 0{,}02—0{,}03$ *mCu/г* является практически постоянной и составляет $\sim 12\%$. Затем степень обмена повышается с увеличением активности сульфата калия и достигает максимума $\sim 67\%$ при удельной активности ~ 2 *mCu/г*. Дальнейшее повышение удельной активности сульфата калия до 8—16 *mCu/г* вновь приводит к понижению степени обмена до 33—37%. Область более высоких удельных активностей нами не исследована.

В описанных опытах не наблюдалось радиационно-химического разложения сульфата калия, которое сопровождалось бы, например, отщеплением SO_2 и потерей соответствующей величины активности. Прокаливание активного препарата $K_2\overset{*}{S}O_4$ в токе воздуха при тех же условиях, как в опытах обмена с SO_3, показало полное отсутствие изменения веса, а также содержание S^{35}. Применявшаяся добавка сульфата натрия (носителя для S^{35}) также не имела какого-либо влияния на скорость изотопного обмена серы в сульфате калия. Для препарата $K_2\overset{*}{S}O_4$ с удельной активностью $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ *m* Cu/г и содержанием Na_2SO_4 0,4% скорость изотопного обмена оказалась равной 11,9%, что практически не отличается от величины обмена (11,7%) при такой же удельной активности (препарат № 1, табл. 1), но более низком содержании Na_2SO_4 (0,04%).

Можно предположить, что β-частицы, испускаемые S^{35}, при достаточной интенсивности их излучения, вызывают возбуждение ионов, образующих кристаллическую решетку K_2SO_4, и, в частности, ионов SO_4^{2-}. Это должно содействовать протеканию изотопного обмена. Еще более важную роль, возможно, играет появление дефектов кристаллической решетки, возникающих в местах, где произошли явления радиоактивного распада. Во всяком случае количество атомов серы, вступивших за время опыта в изотопный обмен, в 10^{14} раз превышает число наблюдавшихся актов радиоактивного превращения. Таким образом, напрашивается мысль о возникновении большого числа активных центров на поверхности и в объеме твердого тела под влиянием его радиоактивности.

Следует заметить, что дефекты кристаллической решетки сульфата калия и, может быть, последствия ее разрыхления сохраняются длительное время. Радиоактивные препараты K_2SO_4, подвергавшиеся выдерживанию до значительного понижения их активности, тем не менее показывали высокую скорость изотопного обмена с SO_3, которая не уменьшалась, а увеличивалась по сравнению с первоначальной (табл. 2).

Таблица 2

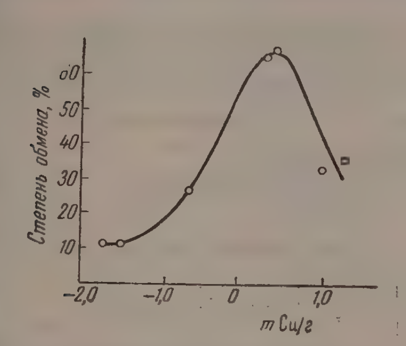
Зависимость изменения скорости изотопного обмена от выдержки радиоактивных препаратов

№ препарата $K_2\overset{*}{S}O_4$	Время выдержки в днях	Удельная активность, в *m* Cu/г		Степень обмена серы в %	
		до выдержки	после выдержки	до выдержки	после выдержки
4 (табл. 1)	93	2,0	0,85	65,5	69,4
7 »	270	16,2	1,9	36,6	78,0

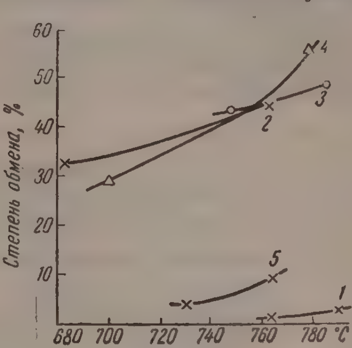
Увеличение скорости обмена являлось более значительным там, где исходная активность препарата была выше, а время его выдерживания — больше.

Что касается максимума величины обмена сульфата калия при удельной активности ~ 2 *mCu/г* (фиг. 2), то причина его возникновения еще

не ясна. Возможно, что при слишком интенсивном радиоактивном излучении на поверхности твердого сульфата калия быстро появляется электрический заряд, препятствующий адсорбции молекул SO_3 из газовой фазы и, соответственно, процессу обмена. Может быть под действием излучения начинается ионизация молекул SO_3, что вызовет аналогичные последствия. Во всяком случае, как показали наши измерения в области температур 700—840°, энергия активации процесса изотопного обмена в изученной



Фиг. 2. Зависимость степени изотопного обмена от логарифма удельной активности $K_2\overset{*}{S}O_4$.



Фиг. 3. Влияние удельной активности сульфата натрия на степень изотопного обмена кислорода в системе $Na_2\overset{*}{S}O_4$ — O_2: *1* — неактивный; *2* — 1,25 *m*Cu/*г*; *3* — 1,5 *m* Cu/*г*; *4* — 1,6 *m*Cu/*г*; *5* — 1,9*m*Cu/*г*.

системе очень незначительно (на 1—2 *ккал/мол*) понижается при увеличении удельной активности препарата $K_2\overset{*}{S}O_4$ от $1,9 \cdot 10^{-2}$ до 1,02 *m*Cu/*г*.

Спицын и Фиников изучили другую систему гетерогенного изотопного обмена в условиях радиоактивного излучения. Как было ранее показано [8], при высокой температуре происходит изотопный обмен между свободным кислородом и сульфатами щелочных элементов. В данных опытах сульфат натрия индицировался различными количествами радиоактивной S^{35}, так что его удельная активность составляла 1,25; 1,5; 1,6 и 1,9 *m*Cu/*г*. Газообразный кислород содержал 1,3—2,2 ат.% O^{18}. Изотопный обмен кислорода изучался динамическим методом в температурном интервале 680—790° и контролировался при помощи масс-спектрометра. Степень обмена определялась за 8 час. Условия проведения опытов были аналогичны описанным в цитированной работе. Как следует из полученных экспериментальных результатов, при активности $Na_2\overset{*}{S}O_4$, равной 1,25 *m* Cu/*г*, степень обмена резко увеличивается по сравнению с нерадиоактивным препаратом. Величины обмена при удельных активностях 1,25—1,6 *m*Cu/*г* близки друг к другу. Повышение удельной активности $Na_2\overset{*}{S}O_4$ до 1,9 *m*Cu/*г* вновь понижает скорость обмена (фиг. 3).

В указанных опытах трудно было избегнуть некоторой неоднородности по величине кристаллов использованных препаратов сульфата натрия. С другой стороны, примененная методика позволяет с большой точностью измерять кинетику изучаемых процессов. Поэтому для исследованной температурной области была определена энергия активации соответствующих реакций обмена (фиг. 4). Можно заключить, что при удельной активности $Na_2\overset{*}{S}O_4$, равной 1,25 *m*Cu/*г*, энергия активации понижается до 12 *ккал/мол*, т. е. в 4,5 раза по сравнению с нерадиоактивным препаратом. Дальнейшее увеличение удельной радиоактивности до 1,5—1,6 *m*Cu/*г* приводит к повышению энергии активации до 28—30 *ккал/мол*. Наконец при удель-

ной активности $Na_2\overset{*}{S}O_4$ 1,9 *m*Cu/*г* энергия активации увеличивается до 85 *ккал/мол*. Влияние радиоактивного излучения на скорость процесса изотопного обмена здесь аналогично тому, которое наблюдалось в опытах обмена серы для системы $K_2\overset{*}{S}O_4$ — SO_3 и, по-видимому, вызывается теми же причинами. Однако факт значительного изменения энергии активации процесса нуждается еще в дальнейшем экспериментальном исследовании.

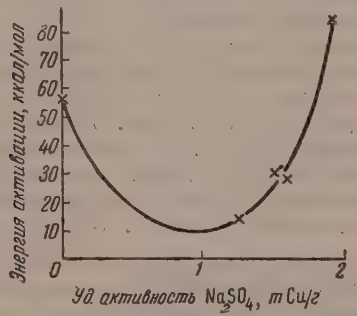
Представляло также интерес непосредственно проверить влияние удельной радиоактивности твердой фазы на процессы адсорбции из жидкой или газообразной сред. Спицын и Громов использовали для этой цели

Таблица 3

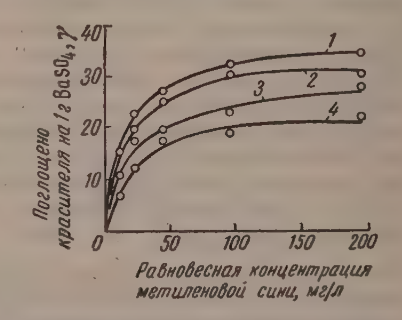
Изученные препараты $Ba\overset{*}{S}O_4$

Удельная активность осадка в *m* Cu/*г* (±10 %)	0	0,01	0,1	1
Удельная поверхность осадка в *м²/г* (±10—15 %)	0,676	0,684	0,590	0,692

многократно изучавшуюся различными авторами систему $BaSO_4$ — метиленовая синь. Препараты сульфата бария приготовлялись при строгом соблюдении постоянства условий их получения [9], взаимодействием растворов $BaCl_2$ и Na_2SO_4. Последний содержал также необходимое количество сульфата натрия, меченного S^{35}. Осадки отмывались дистиллированной водой от ионов Ba^{2+}, Na^+ и Cl^- (контроль проводился по иону Cl^-), промывались два раза ацетоном или спиртом и сушились 10 час. при температуре 60—70°. Размер частиц осадка определялся визульно при помощи микроскопа при увеличении в 900 раз. Данные об удельной поверхности и удельной активности осадков приведены в табл. 3.



Фиг. 4. Зависимость энергии активации процесса обмена кислорода в системе $Na_2\overset{*}{S}O_4$ — O_2 (680 — 790°) от удельной активности сульфата натрия



Фиг. 5. Сорбция метиленовой сини препаратами $BaSO_4$ различной активности: *1* — неактивный; *2*— 0,01 *m*Cu/*г*; *3*—0,1 *m*Cu/*г*; *4*—1 *m*Cu/*г*.

При изучении сорбционной способности 3 *г* осадка встряхивались с 15 *мл* раствора метиленовой сини различной концентрации (10, 25, 50, 100 и 200 *мг/л*, pH 4—5,5) в течение 4 час., причем для установления равновесия достаточно время в 1 час. Равновесная концентрация красителя определялась спектрофотометрическим методом. Чувствительность использованного прибора (СФ-4) в 20 раз превышала наблюдаемые в опытах изменения концентрации красителя. Каждая изотерма снималась трижды. Ошибка опытов не превышает 3—6 %. Результаты опытов показаны на фиг. 5.

Могло возникнуть предположение о том, что метиленовая синь частично обесцвечивается в растворе под действием радиоактивного излучения. Специальные опыты показали, что это опасение не имеет оснований в условиях наших опытов. Только при 100-кратном избытке активности в растворе и лишь через 20 час. это явление становится заметным. Таким образом, даже при удельной активности осадка $BaSO_4$, равной только 0,01 *m*Cu/*г*, наблюдается снижение его сорбционной способности по сравнению с нерадиоактивным препаратом, примерно на 14%. Повышение удельной активности сорбента до 0,1 и 1 *m*Cu/*г* приводит к дальнейшему уменьшению количества адсорбированной метиленовой сини, соответственно на 21 и 37% от исходного.

Полученные новые сведения о влиянии радиоактивного излучения на физико-химические свойства твердых тел позволили высказать предположение о том, что аналогичное воздействие будет оказываться и на каталитические процессы. Баландин, Спицын, Добросельская и Михайленко изучили скорость реакции дегидратации циклогексанола в интервале температур 335—415° на катализаторе, состоявшем из смеси $MgSO_4$ и Na_2SO_4. В катализатор вводились различные количества S^{35} в виде радиоактивного сульфата натрия. Выход циклогексена сравнивался каждый раз для двух катализаторов одинакового состава, один из которых содержал S^{35}, а другой был нерадиоактивным.

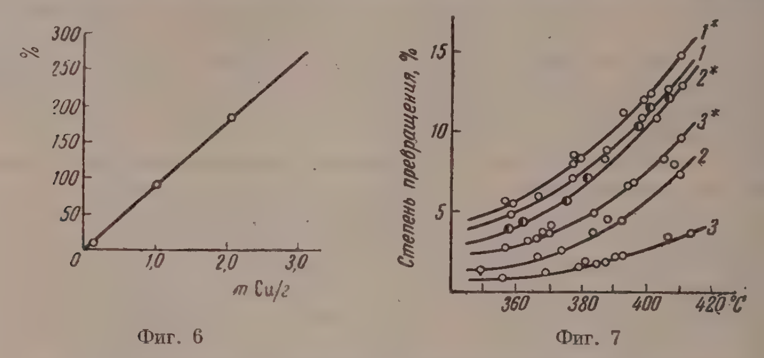
Исследование проводилось в каталитическом приборе проточного типа [10]. Каталитическая трубка со вставным реактором, пришлифованным к ее внутренней поверхности, были изготовлены из кварца. Циклогексанол равномерно подавался в каталитическую трубку со скоростью 0,22 *мл/мин* из шприца, связанного со специальным устройством для автоматической подачи жидкости. Снаружи шприц обогревался внешней рубашкой, термостатированной при 30°, так как при комнатной температуре циклогексанол затвердевает. Во всех опытах в реактор загружалось 0,5 *мл* каждого из приготовленных катализаторов, вес которых колебался в пределах от 0,16 до 0,30 *г*. Объемная скорость подачи составляла 0,4 $мин^{-1}$. Продукты реакции конденсировались в приемнике со змеевиковым холодильником, изготовленным из молибденового стекла. Каждый опыт длился 30 мин., причем катализат, собранный за первые 15 мин., не исследовался. Степень превращения циклогексанола определялась титрованием по методу бромных чисел Кауфмана навески катализата, полученного за вторые 15 мин. от начала опыта. После каждого опыта катализатор регенерировался в течение 45 мин. током сухого воздуха, проходившего со скоростью 9 *л/час*.

В приборе после приемника с катализатом помещался интенсиметр меченых атомов ИМА-1, предназначавшийся для определения мягкого β-излучения. Образование газообразных продуктов реакции, которые содержали бы S^{35}, ни разу не было отмечено. В катализате, как правило, также не обнаруживалось радиоактивности, за исключением случаев его механического загрязнения случайно распылившимся катализатором.

Экспериментальные результаты показали, что при температуре 410°, в случае удельной активности катализатора, равной 1,26 *m*Cu/*г*, степень превращения циклогексанола увеличивается на 10%, при 9,2 *m*Cu/*г* — на 90% и при 105,2 *m*Cu/*г* — на 180%. Увеличение степени превращения циклогексанола происходит пропорционально логарифму удельной активности катализатора (фиг. 6). На фиг. 7 приведены результаты измерения степени превращения циклогексанола с катализаторами разного состава при различных температурах. Во всех случаях кривая, отвечающая радиоактивному катализатору, находится выше кривой, соответствующей нерадиоактивному катализатору.

Расчеты показывают, что кажущиеся энергии активации изученного каталитического процесса немного (на 1—2 *ккал/мол*), но определенно понижаются при введении в катализатор радиоактивного изотопа S^{35}.

Таким образом, следует считать установленным, что радиоактивное излучение катализатора при достаточной интенсивности влияет на его каталитическую активность и на энергию активации процесса. Механизм повышения каталитической активности связан, по-видимому, с увеличением числа активных центров за счет возникновения дефектов в кристалличе-



Фиг. 6 Фиг. 7

Фиг. 6. Зависимость увеличения степени превращения циклогексанола от логарифма удельной активности катализатора

Фиг. 7. Влияние радиоактивности катализатора на его каталитическую активность: *1* — $MgSO_4$ + 0,52% Na_2SO_4 (нерадиоактивный); *1**— $MgSO_4$ + 0,52% Na_2SO_4 (активность — 1,26 *m*Cu/*г*); *2*—$MgSO_4$+4,06% Na_2SO_4 (нерадиоактивный); *2**—$MgSO_4$ + 4,06% Na_2SO_4 (активность — 9,2 *m*Cu/*г*); *3* — $MgSO_4$ + 21,87% Na_2SO_4 (нерадиоактивный); *3**— $MgSO_4$ + 21,87% Na_2SO_4 (активность — 105,2 *m*Cu/*г*)

ской решетке и на поверхности катализатора, а также зависит от действия β-частиц на каталитические активные центры, адсорбировавшие молекулы реагирующего вещества.

ВЫВОДЫ

1. Скорость изотопного обмена серы при высокой температуре в системе $K_2\overset{*}{S}O_4$ — SO_3 и кислорода в системе $Na_2\overset{*}{S}O_4$ — O_2 существенно зависит от уровня радиоактивности (по S^{35}) изученных образцов сульфатов.

2. Обнаружено влияние радиоактивности на величину адсорбции метиленовой сини из водных растворов осадком $Ba\overset{*}{S}O_4$.

3. Описан пример положительного влияния радиоактивности катализатора на кинетику процесса дегидратации циклогексанола.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
4.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. E. H. Taylor, J. A. Wethington, Jr, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 971 (1954).
2. E. H. Taylor, H. W. Kohn, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 252 (1957).
3. R. W. Clarke, E. J. Gibson, Nature **180**, 140 (1957).
4. P. B. Weisz, E. W. Swegler, J. Chem. Phys. **23**, 1567 (1955).
5. H. E. Farnsworth, R. F. Woodcock, Advances in Catalysis 9, (1957).
6. P. Guenther, Ergebn. techn. Roentgenkunde 4, 100 (1934).
7. Викт. И. Спицын и И. Е. Михайленко, Ж. неорган. химии **3**, 1254 (1958).
8. Викт. И. Спицын и В. Г. Фиников, Докл. АН СССР **108**, 491 (1956).
9. A. J. Rutgers, W. van den Henvel, Experientia,11, Fasc.12, 481 (1955).
10. А. П. Руденко и Г. А. Словохотова, Заводск. лаборатория, № 1, 121 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 11

А. А. БАЛАНДИН и Г. В. ИСАГУЛЯНЦ

ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ГИДРОАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НАД ХРОМОВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

В настоящей работе исследовалась дегидрогенизация некоторых гидроароматических углеводородов над хромовым катализатором с целью получения сравнимых данных, представляющих интерес с точки зрения выяснения механизма каталитической дегидрогенизации. Особое внимание было обращено на то, чтобы условия проведения реакции для различных углеводородов были совершенно одинаковыми, и поэтому полученные нами данные можно сравнивать между собой, как в качественном, так и количественном отношении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа проводилась по проточному методу. Общая схема прибора соответствовала схеме такого рода в работе [1]. Реактором служила трубка из тугоплавкого стекла с внутренним диаметром 18 *мм* и длиной 120 *см*, помещенная в трубчатую печь с терморегулятором. Для сбора газа служили два градуированных газометра объемом на 250 и 1000 *мл* с постоянным уровнем [1]. Температура измерялась с точностью до 0,2° термопарой, соединенной с термографом; при этом карман термопары погружался непосредственно в слой катализатора. Колебания температуры при проведении опытов обычно не превышали $\pm$ 1°, как по длине слоя катализатора, так и по времени.

Большое значение в нашей работе имела постоянная и легко воспроизводимая скорость подачи исходного вещества в реактор. Поэтому мы применяли автоматическую бюретку с поршнем, в которой скорость подачи жидкости регулировалась электромотором Уоррена. Схема этой бюретки заимствована из статьи [2].

Катализатор помещался в среднюю часть каталитической трубки, в центре которой находился карман для термопары, положение катализатора фиксировалось стеклянной тканью и специальными подпорками [1]. Катализатор содержался всегда в атмосфере водорода, между опытами пропускался водород для быстрейшего удаления продуктов реакции из зоны катализатора. Водород для этой цели подавался в реактор из электролизера, предварительно проходя через трубку с палладированным асбестом, нагретым до 200°, для удаления следов кислорода, через промывалку с серной кислотой и трубку с гранулированной щелочью.

Перед началом опытов система всегда проверялась на герметичность. Опыты велись в следующем порядке: отмечался уровень нижней части поршня бюретки и уровень в газометре, делалась отметка на временной координате термографа, затем приводилась в действие бюретка и засекалось время. Каждые 1, 2, 5 мин., в зависимости от скорости реакции, делались отсчеты по газометру и каждые 10 мин.— по пусковой бюретке. Объем выделившегося газа приводился к нормальным условиям с учетом разности уровней воды в газометре при каждом отсчете. Каждый опыт проводился в течение 50—90 мин. Отсчеты по газометру производились

только после того, как реакция принимала стационарный характер, что, как правило, имело место через 5—10 мин. после начала опыта.

Различные углеводороды подавались в реакционную трубку из автоматической бюретки с эквимолекулярной скоростью, составлявшей ~0,001 *мол/мин*. В табл. 3—7, 9—10 скорость подачи жидкости дана в миллилитрах водорода, который должен получиться в результате 100%-ного превращения (A_1). Для газообразных продуктов реакции производился газовый анализ, причем во всех случаях в газе содержалось не ниже 95%, а обычно 97—98% водорода, непредельные и углекислый газ отсутствовали вовсе и имелось некоторое количество предельных углеводородов, причем, судя по значительному приросту объема при их сожжении, они представляли собой пары жидких углеводородов. Жидкая часть продуктов реакции исследовалась на содержание непредельных (см. соответствующие таблицы), которые определялись бромометрически [3]. Кроме того, основной продукт дегидрогенизации — ароматический углеводород — выделялся в чистом виде или в виде производных.

Один из нас и Брусов [4] показали, что окись хрома, полученная пирогенетическим путем или осажденная, в чистом виде в малой степени пригодна для кинетических экспериментов вследствие непостоянства активности, в то время как окись хрома, осажденная на асбесте, является хорошим катализатором дегидрогенизации и дает достаточно хорошую воспроизводимость результатов. Мы применяли именно такой катализатор, считая асбест наиболее индифферентным носителем в отношении дегидрогенизации и ни в малой степени не меняющим действия окиси хрома.

Методика приготовления катализатора взята из работы [4] и заключалась в восстановлении бихромата аммония метиловым спиртом в присутствии серной кислоты, осаждении гидроокиси хрома аммиаком, промывке дистиллированной водой, сушке катализатора на воздухе и в токе водорода. Бихромат мы применяли отечественного производства марки ч. д. а., предварительно убедившись анализом в отсутствии в нем железа. Асбест из асбестового шнура промывался азотной кислотой, затем тщательно водой и сушился на воздухе. Содержание окиси хрома в катализаторе составляло 50% по весу.

Для всех опытов катализатор брался в количестве 4 *г* (10 *мл*) и длина его слоя составляла 5 *см*. Активность катализатора была постоянной и контролировалась по дегидрогенизации циклогексана.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Первым объектом исследования в наших опытах был циклогексан. Хотя его дегидрогенизация неоднократно исследовалась над окисными катализаторами, и в том числе над хромовыми, как с качественной, так

Таблица 1

Константы гидроароматических углеводородов

Наименование углеводородов	Т. кип. в °C	n_D^{20}	d_4^{20}
Циклогексан	79,5—79,8	1,4264	
Метилциклогексан	99,0—99,4	1,4250	0,7707
1,3-Диметилциклогексан	119,5—120,5	1,4242	
Тетралин	207,6—208,2	1,5419	0,9713
Метилтетралин	229,6—230,1	1,5345	0,9543

и с количественной стороны, мы сочли необходимым повторить и дополнить эти исследования. Делали это мы по тем соображениям, что, во-первых, необходимо было найти точки соприкосновения с уже имеющимися

работами, во-вторых, нужен был некоторый эталон, служащий для установления активности катализатора. Опыты с другими гидроароматическими углеводородами: метилциклогексаном, 1,3-диметилциклогексаном, тетрагидронафталином и 2-метил-5, 6, 7, 8-тетрагидронафталином проводились в точно таких же условиях; активность катализатора перед началом опытов с каждым углеводородом контролировалась по циклогексану и всегда, за исключением случая, когда это будет особо оговорено, была постоянной.

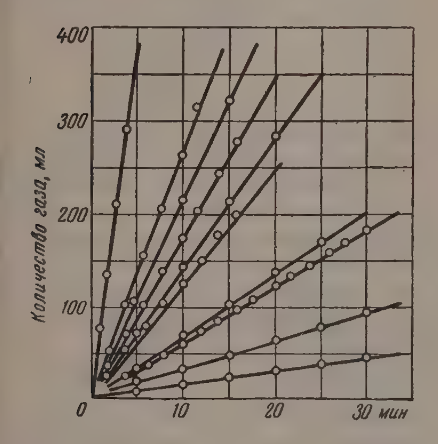
Указанные исходные гидроароматические углеводороды мы готовили гидрированием соответствующих ароматических углеводородов в автоклаве над скелетным никелевым катализатором. Константы углеводородов даны в табл. 1 и 2.

Таблица 2

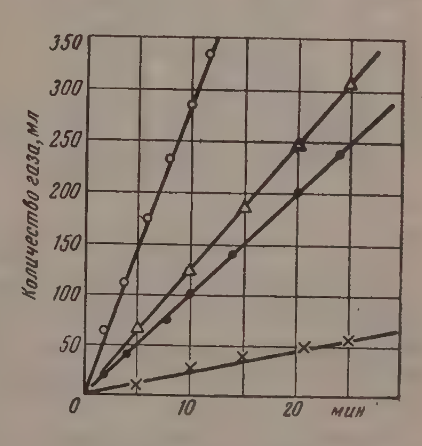
Константы ароматических углеводородов, применявшихся для гидрирования

Наименование углеводородов	Т. кип. в °C	Т. пл. в °C	n_D^{20}	d_4^{20}
Бензол			1,5010	
Толуол	109,5—110,4		1,4967	0,8664
m-Ксилол	138,7—139,5		1,4976	0,8639
Нафталин		81,0		
Метилнафталин		35,0		

В течение каждого опыта активность катализатора не менялась, о чем свидетельствует скорость выделения газа, которая при постоянной скорости подачи и постоянстве температуры должна быть постоянной,



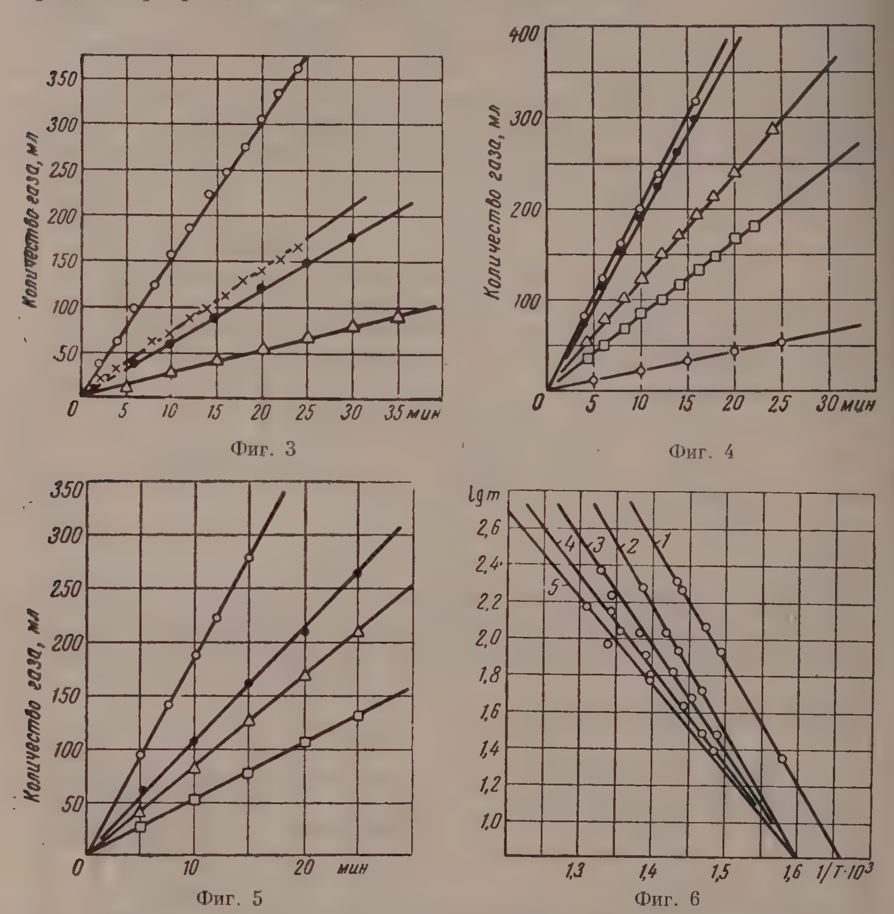
Фиг. 1. Постоянство активности катализатора во время опытов с циклогексаном



Фиг. 2. Постоянство активности катализатора во время опытов с метилциклогексаном

что и имело место, как показано на фиг. 1—5, где по оси абсцисс отложено время, а по оси ординат — объем выделившегося газа. Кроме того, каждая порция катализатора дегидрировала перечисленные углеводороды длительное время, не снижая активности, на что указывали упомянутые выше контрольные опыты.

Результаты опытов приведены в табл. 3—7. Графа m дает скорость реакции в миллилитрах H_2 (н. т. д.) в 1 мин. на 1 *мл* катализатора. Остальные графы не требуют пояснения. В заголовках таблиц A_1 означает скорость впуска исходного вещества в каталитическую трубку. Процент превращения находился из величины m/A_1.



Фиг. 3. Постоянство активности катализатора во время опытов с диметилциклогексаном

Фиг. 4. Постоянство активности катализатора во время опытов с тетралином

Фиг. 5. Постоянство активности катализатора во время опытов с метилтетралином

Фиг. 6. Зависимость количества образующегося водорода от температуры: *1* — тетралин; *2* — метилтетралин; *3* — циклогексан; *4* — метилциклогексан: *5* — диметилциклогексан

На фиг. 6 графически показана зависимость скорости реакции от температуры. Для всех случаев точки укладываются на прямые линии и, следовательно, изменение скоростей дегидрогенизации с температурой в этих случаях подчиняется уравнению Аррениуса. Нижние три прямые *3*, *4*, *5* относятся к трем циклогексанам. Наиболее отлого и ниже других расположена прямая диметилциклогексана.

Прямые, соответствующие двум тетралинам, лежат значительно выше прямых, соответствующих циклогексанам. При одинаковых условиях в одинаковое время тетралин выделяет больший объем водорода, чем циклогексан. Это особенно резко бросается в глаза, если вместо lg m

гложить на оси ординат логарифм процента превращения и тем самым честь тот факт, что циклогексан при дегидрогенизации выделяет 3 юлекулы водорода, а тетралин только 2.

На фиг. 7 изображены прямые по уравнению Аррениуса для тетраина (*1*), метилтетралина (*2*) и циклогексана (*3*), причем на оси ординат

Таблица 3

Дегидрогенизация циклогексана (Количество катализатора 10 *мл* (4 *г*); длина слоя 5 *см*; $A_1 = 63{,}5$ *мл* H_2/мин)

№ опыта	Температура в °С	$m \cdot 10^8$	Степень превращения в %	n_D^{20} катализата
49	400	30	4,7	—
46	413	36	5,7	1,4295
48	427	66	10,4	1,4297
47	450	105	16,6	1,4332
50	472	167,5	26,2	—

Таблица 4

Дегидрогенизация метилциклогексана (Количество катализаторов 4 *г*; $A_1 = 67{,}0$ *мл* H_2/мин)

№ опыта	Температура в °С	$m \cdot 10^8$	Степень превращения в %	Содержание непредельных в катализате в %
211	408	30	4,47	—
208	419	43,5	6,4	3,7
209	446	80	11,9	3,1
212	465	100	16,1	—
210	474	140	21	3,8

Таблица 5

Дегидрогенизация 1,3-диметилциклогексана (Количество катализатора 4 *г*; $A_1 = 67{,}0$ *мл* H_2/мин)

№ опыта	Температура в °С	$m \cdot 10^8$	Степень превращения в %	Содержание непредельных в катализате в %
51	400	24,4	4,0	1,65
52	441	64	10,5	1,6
55	442	59	9,7	—
54	474	91	14,9	2,45
53	491	150	24,6	1,82

Таблица 6

Дегидрогенизация тетрагидронафталина (Количество катализатора 4 *г*; $A_1 = 41{,}5$ *мл* H_2/мин)

№ опыта	Температура в °С	$m \cdot 10^8$	Степень превращения в %	Содержание непредельных в катализате в %
73	360	22	5,3	
72	396	85	20,5	1,5
75	405	116	27,9	
78	405	113	27,2	
81	421	185	44,6	
71	424	203	48,8	2,0
74	425	200	48,3	
89	423	50	7,9	

отложены логарифмы степеней превращения в процентах. Из сравнения результатов опытов, проводившихся при одинаковой температуре, можно заключить, что скорость дегидрогенизации тетралина приблизительно в шесть раз превышает скорость дегидрогенизации циклогексана (табл. 6, опыты № 74 и № 89). Принимая во внимание, что расположение прямой Аррениуса характеризует величины k_0 и Q, можно сказать, что для трех циклогексанов с накоплением заместителей понижается энергия активации и уменьшается констант действия k_0.

Таблица 7

Дегидрогенизация 2-метил-5, 6, 7, 8-тетралина (Количество катализатора 4 *г*; $A_1 = 41{,}5$ *мл* H_2/мин)

№ опыта	Температура в °С	$m \cdot 10^8$	Степень превращения в %	Содержание непредельных в катализате в %
173	407	52	9,6	
175	424	84	20,3	4,5
174	429	108	26,0	4,7
172	448	188	45,3	2,4

В табл. 8 даны кажущиеся энергии активации Q, логарифмы константы действия k_0 и константа распределения $1/a = Q/\lg k_0$, постоянство которой характеризует логарифмическую зависимость Q и k_0 [5]. Величина $1/a$ характерна для окисных катализаторов [5].

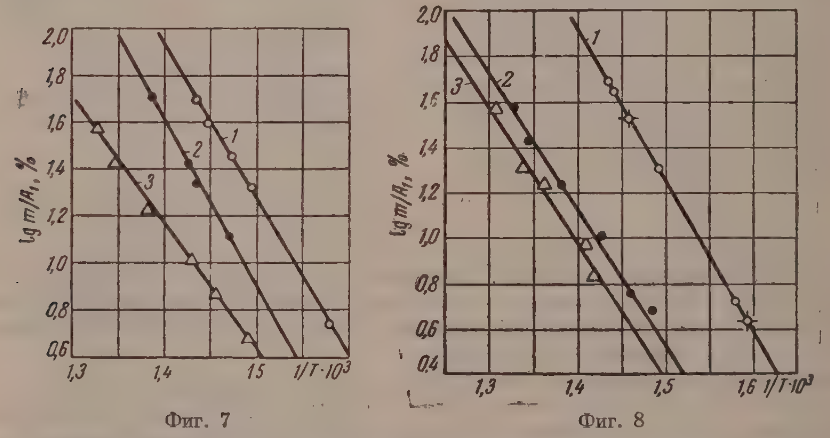
Интересные результаты были получены нами при дегидрогенизации циклогексана и тетралина на катализаторе с пониженной активностью.

Снижение активности, примерно на 20% по циклогексану, произошло после длительной работы и многократной регенерации катализатора. В табл. 9 помещены результаты дегидрогенизации циклогексана над образцом такого утомленного катализатора, причем все условия этих опытов соответствуют опытам табл. 3. Фиг. 8 графически показывает данные этих таблиц, причем для данных табл. 9 прямая расположена ниже (*3*), нежели для табл. 3 (*2*). Любопытно, что при дегидрогенизации тетралина на этом же катализаторе разница в скорости реакции не наблюдается и данные опытов из табл. 10 точно укладываются на прямую, отвечающую табл. 6 для активного катализатора (*1*); на фиг. 8 точки отмечены +.

Таблица 8

Величины кажущихся энергий активации и предэкспоненциальных факторов при дегидрогенизации различных углеводородов

Наименование углеводородов	Q в *кал/мол*	$\lg k_0$	$1/a$
Циклогексан	25 900	9,89	2,62
Метилциклогексан	23 700	9,08	2,62
Диметилциклогексан	22 200	8,5	2,62
Тетралин	29 700	11,4	2,62
Метилтетралин	30 400	11,5	2,64



Фиг. 7 Фиг. 8

Фиг. 7. Зависимость степени превращения тетралина (*1*), метилтетралина (*2*) и циклогексана (*3*) от температуры

Фиг. 8. Зависимость степени превращения тетралина и циклогексана на свежем и «утомленном» катализаторе: *1* — тетралин; *2* — циклогексан на свежем катализаторе; *3* — циклогексан на утомленном катализаторе.

Из этого факта можно заключить, что тетралин дегидрируется на большем числе активных центров, чем циклогексан. Для всей поверхности, активной в отношении дегидрогенизации циклогексана, средняя величина Q, которая дана в табл. 8, меньше этой же величины для поверхности активной в отношении дегидрогенизации тетралина. Из этого следует, что для дегидрогенизации циклогексана необходимы более активные участки, чем для дегидрогенизации тетралина. С другой стороны, из сравнения величин k_0 для обоих типов углеводородов, в которые сомножителем входят

величины активной поверхности, видно, что эта поверхность для тетралина должна быть во много раз больше, чем для циклогексана. Это обстоятельство и объясняет повышенную реакционноспособность тетралина по сравнению с циклогексаном.

Таблица 9

Дегидрогенизация циклогексана (утомленный катализатор) (A_1= 63,5 *мл* H_2/мин; количество катализатора 4 *г*; Q=25,700 *кал/мол*)

№ опыта	Температура в °C	$m\cdot10^2$	Степень превращения в %
107	433	44	6,9
105	436	59,5	9,4
104	460	108	17,0
108	471	127	20,0
106	494	237	37,5
50*	472	167,5	26,2

* Активность катализатора ниже, чем в ранее описанных опытах. Для сравнения в конце табл. 9 помещен опыт № 50* из табл. 1.

Таблица 10

Дегидрогенизация тетралина (утомленный катализатор) (A_1= 415 *мл* H_2/мин; количество катализатора 4 *г*)

№ опыта	Температура в °C	$m\cdot10^2$	Степень превращения в %
110	356	18	4,4
109	416	142	34,2

Процесс, приводящий к снижению активности катализатора, о котором мы упоминали, выводит из строя в первую очередь наиболее активные участки. Однако, если для циклогексана (по нашим экспериментальным данным табл. 1 и 7) это снижает активность катализатора на 20%, то для тетралина это снижение настолько незначительно, что лежит ниже чувствительности наших измерений.

ВЫВОДЫ

1. Исследована дегидрогенизация циклогексана, декалина, метилциклогексана, 1,3-диметилциклогексана, тетралина, 2-метил-5,6,7,8-тетрагидронафталина над хромовым катализатором. Для последних четырех углеводородов такое исследование проведено впервые. Определены энергии активации для дегидрогенизации циклогексана, метилциклогексана, 1,3-диметилциклогексана, тетралина и метилтетралина над окисью хрома.

2. Близкие по строению углеводороды: циклогексан, метилциклогексан, диметилциклогексан, декалин характеризуются близкими, но не совпадающими величинами констант уравнения Аррениуса. Появление метильных групп в кольце циклогексана несколько понижает величины этих констант, что приводит к заметной разнице в скоростях дегидрогенизации при высоких температурах.

3. Тетралин и метилтетралин способны дегидрироваться на большем числе активных участков, чем циклогексан и его гомологи, при этом дегидрогенизация характеризуется бо́льшими величинами констант уравнения Аррениуса.

4. Для дегидрогенизации всех указанных углеводородов предэкспоненциальные факторы находятся в логарифмической зависимости от энергии активации. Константа распределения во всех случаях одна и та же.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин и А. Борк, Z. Phys. Chem. 33, 54 (1936).
2. A. Oblad, R. Marschner, L. Heard, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2066 (1940).
3. Rosenmund, Kuhntenn, Z. für Untersuch. d. Nahrungs und Genussmittel 46, 154 (1923).
4. А. А. Баландин и И. И. Брусов, Ж. общ. химии 7, 37 (1937).
5. А. А. Баландин, Ж. физ. химии 4, 257 (1933).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 11

А. П. ПОПКОВ, В. М. ГЕВОРКЯН и А. Т. ВАГРАМЯН

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ СУРЬМЫ

Изучение скорости разряда и определение перенапряжения выделения сурьмы представляют значительные трудности в связи с неопределенностью величины равновесного потенциала. Свежеосажденная металлическая сурьма, соприкасаясь с раствором, быстро подвергается окислению, в результате чего равновесный потенциал смещается в положительную сторону; при этом величина смещения зависит от состава раствора, концентрации ионов водорода и других факторов [1]. Очевидно, что при определении перенапряжения обычными методами трудно получить точное значение ввиду неопределенности величины установившегося потенциала сурьмы. В настоящей работе изучается поляризация при электроосаждении сурьмы быстрым методом, позволяющим учесть смещение равновесного потенциала и более точно оценить величину перенапряжения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

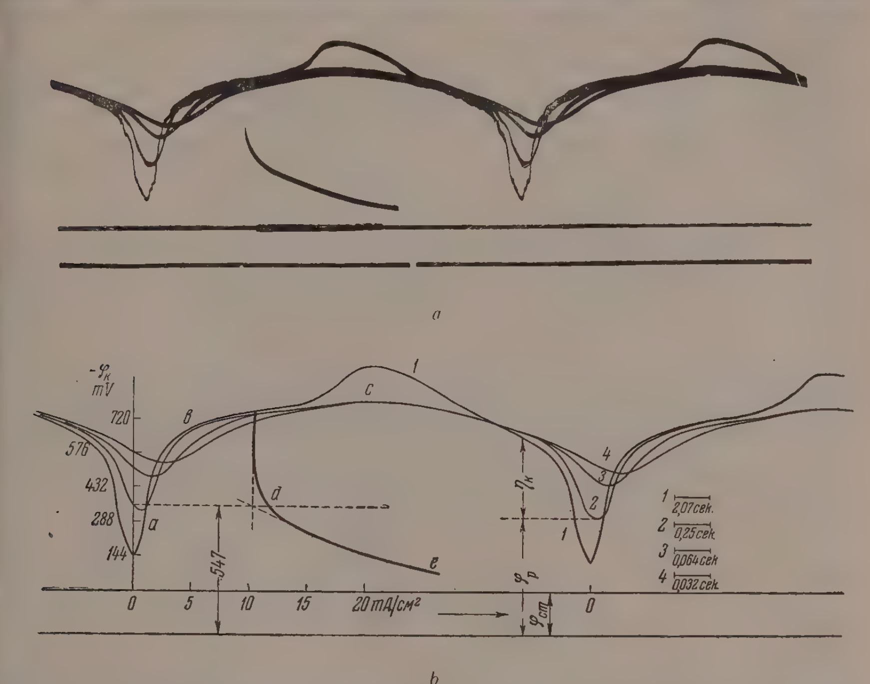
Опыты по определению перенапряжения выделения сурьмы проводились в герметически закрытой стеклянной ячейке емкостью 50 *мл*. Катодом служила платиновая проволока, впаянная в стекло. Поверхность катода составляла $2 \cdot 10^{-3}$ *см*^{2}. Анодом служила платиновая проволока $S = 0{,}5$ *см*^{2}, покрытая толстым слоем электролитической сурьмы. Для измерения потенциала к катоду подводился капилляр электролитического ключа, расстояние между концом которого и катодом было строго постоянным. Перенапряжение выделения сурьмы изучалось в сурьмяновиннокислых и солянокислых электролитах. Все опыты проводились в термостате при температуре 20°. Перед каждым измерением поверхность катода покрывалась плотным осадком сурьмы толщиной 10—15 μ из следующего электролита: $K(SbO)C_2H_4O_6$ 50 *г/л*; pH 1,7—2; $i_k = 5$—8 mA/*см*^{2}.

При снятии поляризационных кривых быстрым методом [2], для того чтобы не искажать линейного изменения силы тока в результате поляризации электрода, во внешнюю цепь последовательно с электролитической ячейкой включалось сопротивление ~ 500 kΩ. Запись поляризационных кривых производилась на фотопленке (9×25 *см*) при помощи короткопериодного зеркального гальванометра с собственной частотой колебаний, равной 100 Hz.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные опыты по электроосаждению сурьмы показали, что в подкисленных сурьмяновиннокислых растворах можно получить плотные мелкокристаллические осадки практически со 100%-ными выходами по току. Поскольку электролитические осадки сурьмы получаются гладкими и равномерными, то можно полагать, что в процессе электролиза геометрическая поверхность электрода существенно не изменяется и не намного отличается от истинной. Следует также отметить, что при снятии поляризационной кривой в течение короткого промежутка времени общая поверхность электрода не будет меняться.

На фиг. 1, *а* представлена фотография осциллограммы с поляризационными кривыми, снятыми быстрым методом. На фиг. 1, *б* приведены те же кривые с соответствующими обозначениями. На оси ординат отложены величины поляризации (φ_k), а на оси абсцисс — плотности тока (i_k). Кривые *1*, *2*, *3* и *4* сняты со следующими скоростями: 0,48; 4; 15,6 и 31,2 *см/сек*.



Фиг. 1. *а* — осциллограмма, снятая при электроосаждении сурьмы из раствора: $K(SbO)C_2H_4O_6$ 50 *г / л*; pH 3,55; *б* — поляризационные кривые, снятые при электроосаждении сурьмы: i_{max} — 20 mA / *см*² φ_k — поляризация катода; η_k — перенапряжение выделения сурьмы; $\varphi_р$ — равновесный потенциал свежеосажденной поверхности сурьмы; $\varphi_{ст}$ — стационарный потенциал сурьмяного электрода Sb / Sb_2O_3, находящегося в данном растворе (против нас. кал. электрода)

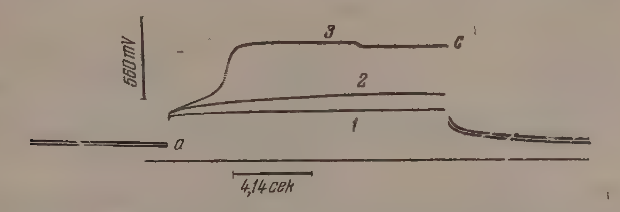
Один цикл каждой кривой от нуля до максимальной плотности тока и от максимума до нуля равен соответственно 28; 3; 37; 0,86 и 0,43 сек. Все кривые снимались при их многократном повторении. Из фиг 1, *б* видно, что поляризационная кривая *1*, снятая с медленной скоростью, существенно отличается от остальных кривых. Так, при увеличении плотности тока от 0 до 2,5—3 mA/*см*² (участок *ab*) наблюдается резкое возрастание поляризации катода, после чего поляризация меняется незначительно и затем при плотности тока 13—15 mA/*см*² вновь увеличивается, что связано с наступлением концентрационной поляризации. Кривые *2*, *3* и *4*, снятые с большой скоростью, практически совпадают при максимальной плотности тока и существенно отличаются лишь при низких плотностях тока и особенно при условии, когда плотность тока снижается до нуля. Чем медленнее снимается кривая, тем в более положительную сторону смещается равновесный потенциал электрода. Подобное явление связано, по всей вероятности, с тем, что при низких плотностях тока, а также при значении $i_k = 0$ происходит окисление поверхности сурьмы и потенциал смещается в положительную сторону. Очевидно, что величина перенапряжения (η_k), определяемая относительно стационарного потенциала ($\varphi_{ст}$),

соответствующего разности потенциалов между вспомогательным электродом и установившимся значением потенциала сурьмяного электрода в данном растворе, будет значительно отличаться от перенапряжения, определяемого относительно равновесного потенциала (φ_p), который соответствует значению потенциала свежеосажденной, активной поверхности сурьмы. При этом очевидно, что определение перенапряжения связано в основном с точностью определения истинного значения равновесного потенциала. Так, если равновесный потенциал электрода принять равным — 331 mV (кривая *1*), то перенапряжение при $i_k = 15$ mA/*см*^{2} будет равно — 638 mV, а если равновесный потенциал электрода считать равным — 622 mV, исходя из кривой *3*, то перенапряжение составит при той же плотности тока — 302 mV. Как следует из этих данных, найденное перенапряжение выделения сурьмы отличается более чем в 2 раза.

Представленные поляризационные кривые можно условно разделить на два участка — *ab* и *bc*. Наклон кривых на этих участках резко отличается. При низких плотностях тока (участок *ab*) наклон поляризационной кривой значительно больше, чем в области высоких плотностей тока (участок *bc*). Как видно из фиг. 1, *б*, с увеличением скорости снятия кривых наклон участка *ab* становится меньше и приближается к наклону участка *bc* (кривые *2*, *3* и *4*). Необычайно большой наклон кривой на участке *ab* обусловлен, вероятно, тем, что при низких плотностях тока и медленном снятии кривой скорость окисления поверхности соизмерима со скоростью осаждения, в результате чего потенциал электрода смещается в положительную сторону и приводит к увеличению угла наклона поляризационной кривой. По мере увеличения скорости снятия кривой поверхность электрода окисляется меньше, и поэтому наклон на участке *ab* приближается к наклону кривой *bc*. Поэтому можно полагать, что при снятии поляризационной кривой с большой скоростью при $i = 0$ потенциал электрода будет соответствовать активному состоянию поверхности, отвечающему равновесному значению потенциала. Однако при очень больших скоростях, когда вся поляризационная кривая от 0 до i_{max} снимается за 0,4—0,2 сек. (кривые *3* и *4*), найденное значение величины равновесного потенциала (при $i = 0$) нельзя считать достаточно достоверным, так как при электроосаждении сурьма может выделяться в метастабильной форме (α-сурьма), которая затем переходит в обычную модификацию [3]. Поскольку метастабильная форма металла имеет более отрицательный потенциал, то значение равновесного потенциала, найденного при снятии кривой с большой скоростью, имеет несколько завышенное значение. Кроме того, если предполагать, что разряд двойного электрического слоя после выключения тока требует некоторого времени, то при высоких скоростях снятия поляризационной кривой при $i = 0$ потенциал электрода будет смещен в отрицательную сторону. Примерная величина равновесного потенциала, как это будет видно ниже, должна быть ~— 550 mV (пунктирная линия на фиг. 1,*б*).

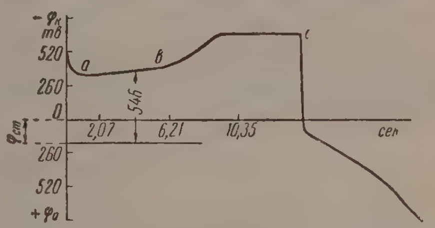
Это значение равновесного потенциала можно определить на основании кривой спада потенциала после выключения тока. Если считать, что начало медленного спада кривой (участок *de*) соответствует началу окисления поверхности электрода, то, проводя касательные до их пересечения, можно определить значение равновесного потенциала, соответствующего свежеосажденной поверхности сурьмы. Если медленный спад потенциала после выключения тока связан с окислением поверхности сурьмы, то независимо от величины поляризации электрода он должен наблюдаться при одних и тех же значениях. Действительно, начало окисления сурьмы, как это видно из фиг. 2, не связано с абсолютным значением величины поляризации электрода. Кривые *1*, *2* и *3* сняты при разных плотностях тока и соответствуют различным величинам поляризации катода, однако после выключения тока (точка *c*) медленный спад потенциала начинается для всех кривых практически в одной и той же точке, отвечаю-

щей началу окисления свежеосажденной сурьмы. Одним из косвенных подтверждений того, что именно эта величина потенциала соответствует переходу активной поверхности сурьмы в пассивную, могут служить следующие экспериментальные данные. Если поверхность электролитически осажденной сурьмы предварительно окислить, подвергнув ее анодной



Фиг. 2. Осциллограмма, снятая при электроосаждении сурьмы разными плотностями тока в растворе: $K(SbO)C_4H_4O_6$ 50 *г/л*; pH 2; точка *a* включение поляризующего тока; точка *c* — выключение тока

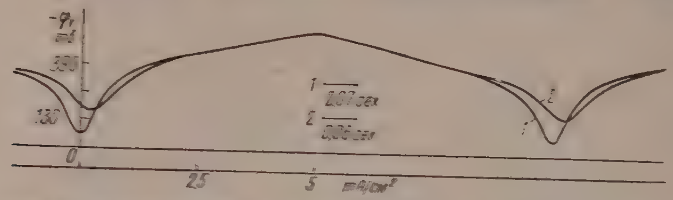
поляризации, и затем пассивированный электрод поляризовать катодно низкими плотностями тока, то на поляризационной кривой наблюдается задержка *ab* при $\varphi = -546$ mV (фиг. 3). Без предварительного анодного окисления поверхности подобной задержки не наблюдается, и поляризация сразу достигает значений, соответствующих данной плотности тока. Наличие задержки на катодной ветви поляризационной кривой связано, очевидно, с восстановлением окиси, образовавшейся при анодной поляризации, после восстановления которой происходит осаждение металла.



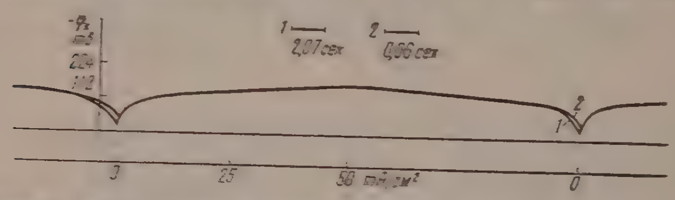
Фиг. 3. Изменение поляризации катода после предварительной 20 сек. анодной поляризации сурьмяного электрода: $K(SbO)C_4H_4O_6$ 50 *г / л*; pH 3,55; i_k 2,2 mA / *см*²

Поскольку практически значение потенциала восстановления окиси —546 mV совпадает с началом медленного спада потенциала, то можно полагать, что восстановление идет при обратимых потенциалах и смещение потенциала в положительную сторону после выключения тока связано с окислением поверхности. Поэтому равновесный потенциал, отвечающий свежеосажденной поверхности сурьмы, должен быть близок к $\varphi_p = 540$—550 mV (фиг. 1, *б*, пунктирная линия). Из сказанного следует, что если смещение равновесного потенциала в положительную сторону связано с окислением поверхности, то в более кислых растворах скорость окисления должна быть меньше, а следовательно должно быть меньше и смещение равновесного потенциала. На фиг. 4 представлены поляризационные кривые, снятые в более кислом растворе. Как видно из фиг. 4, смещение равновесного потенциала в отрицательную сторону в этом случае значительно меньше. Наряду с меньшим смещением равновесного потенциала наблюдается снижение абсолютной величины перенапряжения. Наблюдаемый параллелизм между смещением равновесного потенциала и снижением перенапряжения объясняется уменьшением тормозящего действия образующейся на поверхности катода окиси сурьмы. Совершенно иные поляризационные кривые получены при электроосаждении сурьмы из солянокислых растворов (фиг. 5). Так, смещение равновесного потенциала при $i = 0$ не превышает — 25 mV. Абсолютное значение перенапряжения выделения сурьмы при $i = 15$ mA/см² в этом случае — 80 mV,

а перенапряжение выделения сурьмы в виннокислых растворах при той же плотности тока составляет — 400 mV. Наклон поляризационной кривой при осаждении сурьмы в солянокислых растворах составляет 60—65 mV, а при осаждении сурьмы в виннокислых растворах — 360 mV. На



Фиг. 4. Поляризационные кривые, снятые при электроосаждении сурьмы из раствора: $K(SbO)C_4H_4O_6$ 50 г/л, pH 2; i_{max} 5 mA/см²



Фиг. 5. Поляризационные кривые, снятые при электроосаждении сурьмы из солянокислого раствора: $SbCl_3$ 50 г/л — HCl до pH 0,3; i_{max} 50 mA/см²

основании этих данных можно подсчитать, что скорость восстановления сурьмы в солянокислых растворах на несколько порядков больше, чем в виннокислых.

ВЫВОДЫ

1. При помощи метода быстрого снятия поляризационных кривых можно устранить трудности определения равновесного потенциала, связанные с окислением поверхности электрода, и более точно определить **перенапряжение выделения сурьмы.**

2. Определены значения перенапряжения при электролитическом выделении сурьмы и показано, что величина перенапряжения при осаждении сурьмы в виннокислых растворах значительно выше по сравнению с перенапряжением выделения сурьмы из солянокислых растворов.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступила
15.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Редкие металлы, сурьма. М., И. Л. 1954; Е. Н. Виноградова. Методы определения концентрации водородных ионов. М., Изд. МГУ, 1956.
2. А. Т. Ваграмян. Электроосаждение металлов. М., АН СССР, 1950.
3. V. Steinwehr, M. Schulze. Z. Phys. 63, 815 (1930).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 11

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, О. А. РЕУТОВ, А. С. ЛОСЕВА и М. Я. ХОРЛИНА

СИНТЕЗ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ГИДРАЗОНОВ

СООБЩЕНИЕ 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРАЗОНОВ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА С УКСУСНОКИСЛОЙ РТУТЬЮ

Гидразоны — легко доступный класс органических соединений — до сих пор не применялись для синтеза металлоорганических соединений. В данной работе показано, что гидразоны легко реагируют с уксуснокислой ртутью при умеренной температуре (на холоду или при 70—90°) в среде воды, метанола или абсолютного бензола с выделением азота, закисных солей ртути и образованием ртутноорганических соединений. Реакция протекает по типу «сопряженного присоединения». Наряду с окислением водородных атомов гидразонной группы происходит присоединение по освобождающимся при выделении азота валентностям ацетоксимеркургруппы и, в зависимости от рода растворителя, подходящей электроотрицательной группы атомов: в водной среде происходит присоединение гидроксила, в среде метанола — метокси-группы и в среде абсолютного бензола — ацетокси-группы. В водной среде, однако, образуются не α-оксиалкильные производные ртути, а меркурированные производные простых эфиров.

Перечисленные реакции могут быть представлены уравнениями:

1) В водной среде:

$$2RR'C=N-NH_2 + 6Hg(OCOCH_3)_2 + H_2O = 6CH_3COOH + 2N_2 +$$

$$+ 2Hg_2(OCOCH_3)_2 + \left(RR'C{-}HgOCOCH_3 \right)_2O. \qquad (I)$$

2) В среде метанола:

$$RR'C=N-NH_2 + 3Hg(OCOCH_3)_2 + CH_3OH = 3CH_3COOH + N_2 +$$

$$+ Hg_2(OCOCH_3)_2 + RR'C\begin{matrix} \diagup HgOCOCH_3 \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix} \qquad (II)$$

3) В среде абсолютного бензола:

$$RR'C=N-NH_2 + 3Hg(OCOCH_3)_2 = 2CH_3COOH + N_2 +$$

$$+ Hg_2(OCOCH_3)_2 + RR'C\begin{matrix} \diagup HgOCOCH_3 \\ \diagdown OCOCH_3 \end{matrix} \qquad (III)$$

В большинстве исследованных нами реакций гидразонов с уксуснокислой ртутью происходит образование димеркурированных соединений не-

зависимо от того, берется ли в реакцию эквимолекулярное количество или недостаток уксуснокислой ртути:

4) В среде воды:

$$2\begin{array}{l}R-C=N-NH_2\\ \quad\;| \\ R'-CH_2\end{array} + 8Hg(OCOCH_3)_2 + H_2O = 2Hg_2(OCOCH_3)_2 +$$

$$+ 2N_2 + 8CH_3COOH + \left(\begin{array}{l}\qquad\quad HgOCOCH_3\\ \qquad\;\, / \\ R-C \\ \quad\;\; | \;\diagdown \\ R'-CH-HgOCOCH_3\end{array}\right)_2 O. \qquad (IV)$$

5) В среде метанола:

$$\begin{array}{l}R-C=N-NH_2\\ \quad\;| \\ R'-CH_2\end{array} + 4Hg(OCOCH_3)_2 + CH_3OH = Hg_2(OCOCH_3)_2 +$$

$$+ N_2 + 4CH_3COOH + \begin{array}{l}\qquad\quad HgOCOCH_3\\ \qquad\;\, / \\ R-C \\ \quad\;\; | \;\diagdown \\ \quad\;\; | \quad OCH_3 \\ R'-CH-HgOCOCH_3.\end{array} \qquad (V)$$

6) В среде абсолютного бензола:

$$\begin{array}{l}R-C=N-NH_2\\ \quad\;| \\ R'-CH_2\end{array} + 4Hg(OCOCH_3)_2 = Hg_2(OCOCH_3)_2 + N_2 +$$

$$+ 3CH_3COOH + \begin{array}{l}\qquad\quad HgOCOCH_3\\ \qquad\;\, / \\ R-C \\ \quad\;\; | \;\diagdown \\ \quad\;\; | \quad OCOCH_3 \\ R'-CH-HgOCOCH_3.\end{array} \qquad (VI)$$

В настоящей работе изучены реакции гидразонов кетонов и альдегидов алифатического ряда (ацетальдегида, ацетона, метилэтилкетона и бутирона) с уксуснокислой ртутью в среде воды, метанола и абсолютного бензола. Взаимодействие гидразона ацетальдегида с уксуснокислой ртутью протекает в воде по уравнению (1), в метаноле — по уравнению (5), в бензоле — по уравнению (3); гидразон ацетона в среде воды, этанола и абсолютного бензола реагирует по одному и тому же уравнению (4). Это, вероятно, объясняется тем, что гидразон ацетона реагирует в форме гидрата. Взаимодействие гидразона метилэтилкетона с уксуснокислой ртутью протекает по следующим уравнениям: в воде — по (IV), в метаноле — по (V) и в бензоле — по (VI). Гидразон бутирона реагирует с уксуснокислой ртутью в среде метанола по уравнению (5). Ртутноорганические соединения, образующиеся при проведении этой реакции в среде абсолютного бензола или в воде, выделить в индивидуальном состоянии не удалось вследствие их крайней неустойчивости.

Результаты взаимодействия гидразонов альдегидов и кетонов алифатического ряда с уксуснокислой ртутью приведены в таблице.

Для доказательства строения полученных ртутноорганических соединений проводилось разложение их концентрированной соляной кислотой, щелочью и бромом. Интересные превращения претерпевают ртутноорганические соединения типов (I)—(VI) под воздействием концентрированной соляной кислоты при нагревании. Обычно ртутноорганические соединения разлагаются соляной кислотой таким образом, что хлормеркур-группа замещается на водород и выделяется сулема [1]. Полученные нами по

Таблица

Исходный гидразон	Раствори-тель	Образующееся ртутноорганическое соединение	Выход в %, считая на		Т. пл. в °С
			гидра-зон	ацетат ртути	
Гидразон ацетона	Вода, Этанол	α,α′,β,β′-Тетра-(хлормеркур)-диизопропиловый эфир $(ClHgCH_2(CH_3)C(HgCl))_2O$	47	95	150 с разлож.
	Бензол	α, α′,β, β′-Тетра-(ацетоксимеркур)диизопропиловый эфир $(CH_3OCOHgCH_2(CH_3)C(HgOCOCH_3))_2O$	96	96	145 с разлож.
Гидразон метилэтил кетона	Вода	α, α′, β, β′-Тетра-(хлормеркур)-ди(втор.)бутиловый эфир $(CH_3CH(HgCl)C(CH_3)(HgCl))_2O$	9	11	145 с разлож.
	Метанол	2-Метокси-2,3-ди-(хлормеркур)-бутан $CH_3CH(HgCl)C(CH_3)(HgCl)OCH_3$	50	53	130 с разлож.
	Бензол	2-Ацетокси-2,3-ди-(хлормеркур) бутан $CH_3CH(HgCl)C(CH_3)(HgCl)OCOCH_3$	44	44	147 с разлож.
Гидразон бутирона	Метанол	4-Метокси-3,4-ди-(хлормеркур)-гептан $CH_3CH_2CH(HgCl)C(CH_2CH_2CH_3)(HgCl)OCH_3$	42	42	103 с разлож.
	Бензол	Масло	—	—	
	Вода	Не исследовано	—	—	
Гидразон ацетальдегида	Вода	α, α′-Ди-(хлормеркур)диэтиловый эфир $(CH_3CH(HgCl))_2O$	97	97	75—80
	Метанол	1-Метокси-1,2-ди-(хлормеркур)-этан $ClHgCH_2CH(HgCl)OCH_3$	53	75	120—125°
	Бензол	1-Ацетокси-1-(хлормеркур) этан $CH_3CH(HgCl)OCOCH_3$	75	75	Быстро разлаг.

исследуемой реакции ртутноорганические соединения типов (IV)—(VI) разлагаются концентрированной соляной кислотой с выделением каломели и образованием соответствующих карбонильных соединений:

$$\begin{matrix} R-C(HgCl)-OR'' \\ | \\ R'-CH-HgCl \end{matrix} \xrightarrow[(HCl)]{H_2O} \begin{matrix} R-CO \\ | \\ R'-CH_2 \end{matrix} + Hg_2Cl_2 + R''OH.$$

Так же, как и α-галоидалкильные замещенные ртути, получающиеся по диазоалифатическому методу [2], ртутноорганические соединения типов (I—III) разлагаются концентрированной спиртовой или водной щелочью с выделением металлической ртути и образованием соответствующих карбонильных соединений [3]:

а) $\left(RR'C(HgCl)-\right)_2 O + 2KOH = 2RR'CO + 2 \quad KCl + H_2O;$

б) $RR'C(HgCl)(OCH_3) + KOH = RR'CO + KCl + Hg + CH_3OH;$

в) $RR'C(HgCl)(OCOCH_3) + 2KOH = RR'CO + Hg + KCl + H_2O + KOCOCH_3.$

Димеркурированные соединения типов (IV)—(VI) при длительном нагревании со спиртовой щелочью разлагаются с выделением металлической ртути и образованием неплавких полимерных ртутноорганических соединений, которые ближе не исследовались. Сложно протекает бромирование димеркурированных соединений типов (IV)—(VI) водным раствором брома в бромистом калии. В этом случае образуется α-бромкетон наряду с кетоном. Положение галоида в образующемся α-бромкетоне указывает на положение второй хлормеркур-группы.

Сопоставлением этих реакций удалось установить строение ртутноорганических соединений, полученных при взаимодействии гидразона ацетона и метилэтилкетона с уксуснокислой ртутью. Например строение α, α′, β, β′-тетра-(хлормеркур)диизопропилового эфира, полученного при взаимодействии гидразона ацетона с уксуснокислой ртутью в среде воды, этанола или абсолютного бензола, было доказано рядом превращений, суммированных в нижеследующей схеме:

$$\xrightarrow[H_2O]{(HCl)} 2\,(CH_3)_2CO + Hg_2Cl_2$$

$$\left(\begin{matrix} CH_3 \quad HgCl \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \diagup\ \diagdown \\ ClHgCH_2 \end{matrix}\right)_2 O \xrightarrow[H_2O]{4Na\cdot Hg} 2\,(CH_3)_2CO + 4Hg + 4NaCl$$

$$\xrightarrow[H_2O]{2Br_2} BrCH_2COCH_3 + CH_3COCH_3 + Hg_2Cl_2 + 2Hg(Cl)Br + HBr$$

Восстановление амальгамой натрия в водной среде было предпринято с целью получения диизопропилового эфира, что позволило бы непосредственно доказать наличие в соединении эфирной группировки. Вместо диизопропилового эфира, однако, образуется ацетон. Строение 2-метокси-2,3-ди-(хлормеркур) бутана, полученного при взаимодействии гидразона метилэтилкетона с уксуснокислой ртутью в среде метанола, доказано разложением концентрированной соляной кислотой до каломели и метилэтилкетона и реакцией бромирования, протекающей по уравнению:

$$2\,CH_3CH(HgCl){-}C(HgCl)(CH_3)(OCH_3) + Br_2 + 2H_2O = CH_3CH_2{-}CO{-}CH_3 + CH_3CHBr{-}CO{-}CH_3 +$$
$$+ Hg(Cl)Br + Hg_2Cl_2 + HCl + 2CH_3OH.$$

Положение брома в метил α-бромкетоне указывает на положение второй хлормеркур-группы. Последняя находится в α-положении этильного радикала. Ртутноорганические соединения, образующиеся в водной среде и среде бензола, имеют аналогичное строение.

При рассмотрении механизма изученных реакций следует принять во внимание следующее: а) окисление гидразонов свежеосажденной желтой окисью ртути при температуре 0—5° в среде неполярного растворителя ведет к получению алифатических диазосоединений по уравнению [4]:

$$RR'C = N - NH_2 + HgO = RR'CN_2 + H_2O + Hg.$$

б) алифатические диазосоединения реагируют с галогенидами ртути, арилмеркургалогенидами и арилртутными солями монокарбоновых кислот, образуя α-замещенные алкильные производные ртути [2]:

$$RR'CN_2 + HgX_2 = RR'C(X)HgX + N_2;\quad RR'CN_2 + R''HgX = RR'C(X)HgR'' + N_2;$$
$$RR'CN_2 + ArHgOCOR'' = RR'C(HgAr)OCOR'' + N_2.$$

в) при присоединении солей ртути к непредельным соединениям в зависимости от рода растворителя образуются различные продукты реакции [5].

Принимая во внимание все изложенное и учитывая, что уксуснокислая ртуть, наряду с окислительной способностью, как у окиси ртути способна также присоединяться по кратным связям с образованием, в зависимости от среды реакции, определенных типов ртутноорганических соединений, общий механизм изученных реакций гидразонов с уксуснокислой ртутью можно представить схемой

$$\underset{\text{(I)}}{-C(=N-NH_2)-CH_2-} \xrightarrow{Hg(OCOCH_3)_2} \underset{\text{(II)}}{-C(N_2)-CH_2-} \xrightarrow{\overset{+}{Hg}OCOCH_3} \underset{\text{(III)}}{-\overset{+}{C}(HgOCOCH_3)-CH_2-} \xrightarrow{Hg(OCOCH_3)_2} \underset{\text{(VIII)}}{-\overset{+}{C}(HgOCOCH_3)-CH(HgOCOCH_3)-}$$

$$\text{(III)} \xrightarrow{CH_3COO^-} \underset{\text{(IV)}}{-C(OCOCH_3)(HgOCOCH_3)-CH_2-};\quad \text{(III)} \xrightarrow{RO^-} \underset{\text{(V)}}{-C(OR)(HgOCOCH_3)-CH_2-};\quad \text{(III)} \xrightarrow{OH^-} \underset{\text{(VI)}}{-C(OH)(HgOCOCH_3)-CH_2-}$$

$$\text{(VI)} \rightarrow \underset{\text{(VII)}}{[-C(HgOCOCH_3)(-CH_2-)]_2O}$$

$$\text{(VIII)} \xrightarrow{CH_3COO^-} \underset{\text{(IX)}}{-C(OCOCH_3)(HgOCOCH_3)-CH(HgOCOCH_3)-};\quad \text{(VIII)} \xrightarrow{RO^-} \underset{\text{(X)}}{-C(OR)(HgOCOCH_3)-CH(HgOCOCH_3)-};\quad \text{(VIII)} \xrightarrow{HO^-} \underset{\text{(XI)}}{-C(OH)(HgOCOCH_3)-CH(HgOCOCH_3)-}$$

$$\text{(XI)} \rightarrow \underset{\text{(XII)}}{[-C(HgOCOCH_3)(-CH(HgOCOCH_3)-)]_2O}$$

Гидразон (I) окисляется уксуснокислой ртутью до диазосоединения (II). Диазосоединение, реагируя с ацетатмеркуркатионом и выделяя азот, образует меркурированный катион (III). Далее, в зависимости от строения и условий реакции, катион (III) стабилизируется за счет присоединения подходящего аниона. Присоединение ацетокси-группы в среде абсолютного бензола, алкокси-группы в спирте и гидроксила в воде приводит к образованию ртутноорганических соединений (IV), (V) и (VI) соответственно.

В катионе (III) α-водородный атом может быть замещен на ртуть под действием уксуснокислой ртути; димеркурированный катион (VIII) присоединяет подходящий анион с образованием ртутноорганических соединений (IX), (X) и (XI). В водной среде, однако, образуются не ртутноорганические соединения (VI) и (XI), а ди- или тетрамеркурированные производные простых эфиров (VII) и (XII).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидразоны ацетона и метилэтилкетона получены по следующим методикам: гидразон ацетона [6] и гидразон метилэтилкетона [7]. Ниже приведены методики получения гидразонов ацетальдегида и бутирона.

Гидразон ацетальдегида. К 105 *мл* (1,78 *мол*) 85%-ного гидразингидрата прибавлено по каплям при интенсивном перемешивании и сильном охлаждении смесью ацетона и твердой двуокиси углерода 100 *мл* (1,77 *мол*) свежеперегнанного ацетальдегида. При стоянии в течение 12 час. реакционная смесь закристаллизовалась в сплошную массу. Белоснежные крупные призматические кристаллы дигидрата гидразона ацетальдегида отжаты, промыты небольшим количеством спирта, затем эфиром и высушены на воздухе. Вес — 150 *г* (88% от теорет.). Дигидрат гидразона ацетальдегида прекрасно растворим в воде, спирте, не растворим в эфире. Температура плавления после перекристаллизации из спирта 55,5—56°; т. кип. 100—103° (754 *мм*).

Найдено %:	C 25,46; 25,62;	H 10,70; 10,61
$C_2H_{10}N_2O_2$. Вычислено %:	C 25,53	H 10,64

Гидразон бутирона. К смеси 17 *г* (0,53 *мол*) безводного гидразина (т. кип. 113,5°), 30 *мл* абсолютного спирта и нескольких кусочков BaO прибавлено по каплям при перемешивании 30 *г* (0,263 *мол*) бутирона, и затем реакционная смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 4 час. После охлаждения смесь отфильтрована и перегнана в вакууме. Гидразон бутирона представлял собой фракцию с т. кип. 75—81° (12 *мм*); вес — 22,5 *г* (70% от теорет.). После повторной перегонки т. кип. 75—80° (12 *мм*); n_D 1,4619.

Взаимодействие гидразона ацетона с уксуснокислой ртутью

α,α′,β,β′-Тетра-(хлормеркур)диизопропиловый эфир. К нагретому до 70° раствору 44 *г* (0,14 *мол*) уксуснокислой ртути в 250 *мл* воды прибавлено по каплям при интенсивном механическом перемешивании 5 *г* (0,07 *мол*) свежеперегнанного гидразона ацетона. Мгновенно начинающаяся реакция сопровождалась разогреванием, выделением азота и закисной уксуснокислой ртути. После прибавления всего гидразона закисная уксуснокислая ртуть полностью восстанавливалась до металлической ртути. Реакционная смесь перемешивалась еще 5 мин., затем была отфильтрована от металлической ртути. При обработке водного бесцветного фильтрата 10%-ным раствором KCl выпал белый объемистый хлопьевидный осадок α,α′,β,β′-тетра-(хлормеркур)диизопропилового эфира; вес 17 *г*. α,α′,β,β′-Тетра-(хлормеркур)диизопропиловый эфир — белое мелкокристаллическое вещество, растворимое в свежеосажденном

и влажном состоянии в ацетоне, спирте и аммиаке; будучи отфильтровано и высушено оно почти не растворяется в обычных органических растворителях. α,α′,β,β′-Тетра-(хлормеркур)диизопропиловый эфир при стоянии в водной среде и при действии концентрированной щелочью разлагается с выделением металлической ртути, а при нагревании с концентрированной соляной кислотой — с выделением каломели и образованием ацетона. Вещество после двукратного переосаждения водой из ацетонового раствора разлагается выше 150°, не плавясь

Найдено %:	C 7,30; 7,29;	H 0,96; 1,09;	Hg 76,91; 76,82
$C_6H_{10}Hg_4Cl_4O$. Вычислено %:	C 6,92;	H 0,96;	Hg 76,97

Взаимодействие гидразона ацетона с уксуснокислой ртутью в этаноле

α,α′,β,β′-Тетра-(хлормеркур)диизопропиловый эфир. Реакция проведена в тех же условиях, что и в воде. Из 44 *г* (0,14 *мол*) уксуснокислой ртути в 250 *мл* абсолютного этанола и 5 *г* (0,07 *мол*) гидразона ацетона после обработки спиртового фильтрата водным раствором KCl получено 17,5 *г* α, α′, β, β′-тетра-(хлормеркур)диизопропилового эфира. По своим свойствам полученное соединение полностью соответствует α, α′, β, β′-тетра-(хлормеркур)диизопропиловому эфиру, полученному в водной среде. После двукратного переосаждения водой из ацетонового раствора вещество разлагается выше 150°, не плавясь

Найдено %:	C 7,82; 7,67;	H 1,07; 0,99;	Hg 76,91; 76,65
$C_6H_{10}Hg_4Cl_4O$. Вычислено %:	C 6,92;	H 0,96;	Hg 76,97
$C_5H_{10}Hg_2Cl_2O$. Вычислено %:	C 10,76;	H 1,78;	Hg 71,91

Взаимодействие гидразона ацетона с уксуснокислой ртутью в абсолютном бензоле

α,α′,β,β′-Тетра-(ацетоксимеркур)диизопропиловый эфир. К нагретой до 70° взвеси 88,1 *г* (0,28 *мол*) уксуснокислой ртути в 200 *мл* абсолютного бензола прибавлен по каплям при интенсивном механическом перемешивании раствор 5 *г* (0,07 *мол*) гидразона ацетона в 50 *мл* абсолютного бензола. Мгновенно начиналось выделение азота и закисной уксуснокислой ртути, реакционная смесь сильно разогревалась, раствор приобретал желтое окрашивание. После прибавления всего гидразона реакционная смесь перемешивалась еще 10 мин., затем отфильтровывалась от смеси металлической и закисной уксуснокислой ртути. Бензольный фильтрат испарен под тягой до постоянного веса. Остался α, α′, β, β′-тетра(ацетоксимеркур) диизопропиловый эфир в виде густого желтого масла; вес — 46 *г*.

Будучи залит эфиром, спиртом или ацетоном, α,α′,β,β′-тетра-(ацетоксимеркур) диизопропиловый эфир переходит в кристаллическое состояние. α,α′,β,β′-Тетра-(ацетоксимеркур)диизопропиловый эфир представляет собой желтоватый мелкокристаллический порошок, разлагающийся спиртовой щелочью с выделением металлической ртути, а концентрированной соляной кислотой — с выделением каломели и образованием ацетона. Вещество хорошо растворимо в воде, диоксане, спирте, плохо — в эфире. Температура разложения 145—150° (после переосаждения эфиром из диоксанового раствора).

Найдено %:	Hg 70,87; 70,95
$C_{14}H_{22}Hg_4O_9$. Вычислено %:	Hg 70,61

При обработке диоксанового раствора α, α′, β, β′-тетра-(ацетоксимеркур) диизопропилового эфира 10%-ным раствором KCl выпал белый мелкокристаллический порошок α, α′, β, β′-тетра-(хлормеркур) диизопропилового эфира. Вещество по своим свойствам полностью соответство-

вало α,α′,β,β′-тетра-(хлормеркур) диизопропиловому эфиру, полученному из гидразона ацетона в среде воды и этанола

Найдено %: Hg 77,16; 76,86
$C_6H_{10}Hg_4Cl_4O$. Вычислено %: Hg 76,97

Разложение α,α′,β,β′-тетра-(хлормеркур)диизопропилового эфира бромом в бромистом калии. Водный раствор брома, насыщенный бромистым калием, прибавлен небольшими порциями, на холоду при интенсивном встряхивании к водной взвеси 35 *г* α,α′,β,β′-тетра-(хлормеркур)диизопропилового эфира. При прибавлении значительного избытка брома выделился бромацетон в виде тяжелого масла, окрашенного избытком брома в красный цвет. Наблюдалось выделение газа за счет течения побочных реакций. Смесь разогревалась. По охлаждении реакционной смеси избыток брома удалялся встряхиванием с насыщенным раствором гипосульфита натрия, и смесь перегонялась с водяным паром. Отогнанный бромацетон отделен от воды, высушен над плавленым поташом и перегнан в вакууме. При перегонке в вакууме отобрана фракция с т. кип. 70—80° (40 *мм*). Литературные данные [8]: т. кип. 72—77° (40 *мм*); вес — 3 *г* (68% от теорет.). Часть бромацетона идентифицирована в виде оксима. Температура плавления после перекристаллизации из спирта 35—36°. Литературные данные [8]: т. пл. 36,5°.

При обработке другой части полученного бромацетона спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина на холоду в течение 24 час. вместо ожидаемого 2,4-динитрофенилгидразона бромацетона получено соединение, не содержащее галоида, данные анализа для которого соответствуют эмпирической формуле $C_{15}H_{14}O_8N_8$. Вероятно, вещество имеет следующее строение

$$\begin{array}{l} CH_3 - C = N - NH - C_6H_3(NO_2)_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2 - NH - NH - C_6H_3(NO_2)_2 \end{array}$$

После перекристаллизации из этилацетата вещество разлагается выше 260°, не плавясь

Найдено %: C 41,59; 41,24 H 3,22; 3,16; N 26,04; 25,85
$C_{15}H_{14}O_8N_8$. Вычислено %: C 41,49; H 3,22; N 25,80

Водный слой, оставшийся после отделения бромацетона, и фракцию, кипящую ниже 70° (40 *мм*), обработали спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина. Выделился желтый объемистый осадок 2,4-динитрофенилгидразона ацетона. Температура плавления после перекристаллизации из спирта 122—123°. Литературные данные [9] т. пл. 122—124°. Температура плавления пробы смешения с образцом, заведомо полученным из ацетона 2,4-динитрофенилгидразина, депрессии не дала

Найдено %: C 45,54; 45,55; H 4,19; 4,13; N 23,60; 23,75
$C_9H_{10}N_4O_4$. Вычислено %: C 45,40; H 4,19; N 23,53

Разложение α,α′,β,β′-тетра(хлормеркур)диизопропилового эфира амальгамой натрия в воде. К водной суспензии 30 *г* α, α′, β, β′-тетра-(хлормеркур)диизопропилового эфира в приборе с обратным холодильником прибавлено небольшими порциями 350 *г* 2%-ной амальгамы натрия при интенсивном встряхивании. Реакционная смесь оставлена на несколько дней, затем отфильтрована от металлической ртути и не вошедшего в реакцию соединения, и фильтрат перегнан. Отобраны первые 100 *мл* отгона. Водный отгон обработан спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина. Выпал объемистый желтый осадок 2,4-динитрофенилгидразона ацетона. Вес — 5 *г* (74% от теорет.). Температура плавления после перекри-

сталлизации из спирта 120—121°. Литературные данные [9]: т. пл. 122—124°. Температура плавления пробы смешения с заведомым 2,4-динитрофенилгидразоном ацетона депрессии не дала.

Взаимодействие гидразона метилэтилкетона с уксуснокислой ртутью

α, α′, β, β′-Тетра-(хлормеркур)ди-(втор.)бутиловый эфир. К раствору 55,5 *г* (0,174 *мол*) уксуснокислой ртути в 250 *мл* воды прибавлено по каплям при интенсивном перемешивании 5 *г* (0,058 *мол*) свежеполученного гидразона метилэтилкетона. Реакция сопровождалась разогреванием, выделением азота и закисной уксуснокислой ртути. После прибавления всего гидразона реакционная смесь перемешивалась еще несколько минут, затем отфильтровывалась от закисной уксуснокислой ртути, а водный фильтрат обрабатывался 10%-ным раствором KCl. Выпадал белый хлопьевидный осадок α,α′,β,β′-тетра-(хлормеркур)-ди-(втор.) бутилового эфира; вес — 2,7 *г*. α,α′,β,β′-Тетра-(хлормеркур)ди-(втор.) бутиловый эфир — белое мелкокристаллическое вещество, которое постепенно разлагается концентрированной спиртовой щелочью с выделением металлической ртути. Вещество чрезвычайно трудно растворимо в обычных органических растворителях. После двукратного переосаждения водой из спиртового раствора разлагается выше 145°, не плавясь

Найдено %: C 9,40; 9,19; H 1,10; 1,15; Hg 75,01; 75,18
$C_8H_{14}Hg_4Cl_4O$. Вычислено %: C 8,98; H 1,38; Hg 74,96

2-Метокси-2,3-ди-(хлормеркур)бутан. К нагретому до кипения раствору 55,5 *г* (0,174 *мол*) уксуснокислой ртути в 200 *мл* метанола прибавлен по каплям при интенсивном перемешивании раствор 5 *г* (0,058 *мол*) гидразона метилэтилкетона в 50 *мл* метанола. Реакция сопровождалась выделением азота, закисной уксуснокислой ртути и металлической ртути. Спиртовой фильтрат, разбавленный вдвое водой, обработан 10%-ным раствором KCl. Выпал белый хлопьевидный осадок 2-метокси-2,3-ди-(хлормеркур) бутана; вес — 12,5 *г*.

2-Метокси-2,3-ди-(хлормеркур)бутан — белое кристаллическое вещество, устойчивое при хранении, которое постепенно при нагревании разлагается щелочью с выделением металлической ртути, а концентрированной соляной кислотой — с образованием метилэтилкетона и каломели. Вещество заметно растворимо в ацетоне. Температура плавления после переосаждения эфиром из ацетонового раствора 130—133° (с разложением).

Найдено %: C 11,39; 11,35; H 1,50; 1,60; Hg 72,01; 72,17
$C_5H_{10}Hg_2Cl_2O$. Вычислено %: C 10,75; H 1,79; Hg 71,87

Разложение 2-метокси-2,3-ди-(хлормеркур)бутана концентрированной соляной кислотой. 1 *г* 2-метокси-2,3-ди-(хлормеркур) бутана нагревали с 20 *мл* концентрированной соляной кислотой до кипения в течение 30 мин. Реакционная смесь разбавлена водой до 100 *мл* и отфильтрована от каломели. Водный фильтрат обработан спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина и оставлен на ночь. Выпал желтый хлопьевидный осадок 2,4-динитрофенилгидразона метилэтилкетона; вес — 0,78 *г* (95% от теорет.). Температура плавления после перекристаллизации из метанола 115—116°. Литературные данные [9] т. пл. 116—117°. Температура плавления пробы смешения с заведомым 2,4-динитрофенилгидразоном метилэтилкетона депрессии не дала.

Разложение 2-метокси-2,3-ди-(хлормеркур)бутана бромом в бромистом калии. Раствор брома в бромистом калии прибавлен небольшими порциями на холоду при интенсивном перемешивании к водной взвеси 5 *г* (0,009 *мол*) 2-метокси-2,3-ди-(хлормеркур)бутана. Тотчас выпал осадок,

состоящий из смеси окисной и закисной солей ртути; на дне колбы осели тяжелые капли метил-α-бромэтилкетона. Избыток брома удален встряхиванием реакционной смеси с водным раствором гипосульфита натрия. Капли метил-α-бромэтилкетона отделены, верхний реакционный слой отфильтрован от смеси ртутных солей. Вес сырого метил α-бромэтилкетона — 0,8 *г* (61% от теорет.).

а) Обработка метил-α-бромэтилкетона. Спиртовый раствор 0,8 *г* кетона обработан в течение 24 час. на холоду анилином, реакционная смесь отфильтрована от механических примесей и обработана спиртовым раствором солянокислого семикарбазида. Через несколько часов выпали кристаллы семикарбазона метил-1-анилиноэтилкетона; вес — 0,4 *г* (36% от теорет.). Температура плавления после перекристаллизации из спирта 190°. Литературные данные [10] т. пл. 190°.

б) Обработка водного слоя. Водный слой, отфильтрованный от смеси закисной и окисной солей ртути, обработан спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина. Тотчас же выпал оранжевый осадок 2,4-динитрофенилгидразона метилэтилкетона; вес — 0,7 *г* (30% от теорет.). Температура плавления после перекристаллизации из эфира 114—116°. Литературные данные [9]. т. пл. 116—117°. Температура плавления пробы смешения с заведомым 2,4-динитрофенилгидразоном метилэтилкетона депрессии не дала.

2-Ацетокси-2,3-ди-(хлормеркур) бутан. К нагретой до 60° взвеси 55,5 *г* (0,174 *мол*) уксуснокислой ртути в 200 *мл* абсолютного бензола прибавлен по каплям при интенсивном механическом перемешивании раствор 5 *г* (0,058 *мол*) гидразона метилэтилкетона в 50 *мл* абсолютного бензола. После прибавления всего гидразона реакционная смесь перемешивалась еще несколько минут, затем отфильтрована от закисной уксуснокислой ртути и металлической ртути, и бензол испарен под тягой при комнатной температуре до постоянного веса. Осталось густое желтое масло-2-ацетокси-2,3-ди-(ацетоксимеркур)бутан; вес 16 *г*. 2-Ацетокси-2,3-ди-(ацетоксимеркур)бутан быстро разлагается при стоянии на воздухе с выделением закисной уксуснокислой ртути и металлической ртути. Вещество превращено в соответствующий хлорид обработкой спиртовым раствором хлористого кальция.

2-Ацетокси-2,3-ди-(хлормеркур)бутан — белое кристаллическое вещество, растворимое в хлороформе, метаноле, ацетоне, не растворимо в эфире. Разлагается постепенно спиртовой щелочью с выделением металлической ртути, а концентрированной соляной кислотой — с выделением каломели. Температура плавления после двукратного переосаждения эфиром из ацетонового раствора 147° (с разложением)

	Найдено %:	C 12,27; 12,55;	H 1,69; 1,43;	Hg 68,54; 68,57
$C_6H_{10}Hg_2Cl_2O_2$.	Вычислено %:	C 12,30;	H 1,70;	Hg 68,46

Взаимодействие гидразона бутирона с уксуснокислой ртутью

4-Метокси-3,4-ди-(хлормеркур)гептан. К нагретому до 70° раствору 49, 6 *г* (0,156 *мол*) уксуснокислой ртути в 200 *мл* метанола прибавлен по каплям при интенсивном перемешивании раствор 5 *г* (0,039 *мол*) свежеперегнанного гидразона бутирона в 50 *мл* метанола. По прибавлении всего гидразона реакционная смесь перемешивалась еще 10 мин. затем отфильтровывалась от смеси закисной уксуснокислой ртути и металлической ртути. Спиртовый фильтрат осторожно обработан 10%-ным водным раствором KCl. Выпал 4-метокси-3,4-ди-(хлормеркур)гептан в виде тяжелого масла, который, будучи залит эфиром, переходит в кристаллическое состояние; вес — 10 *г*. 4-Метокси-3,4-ди-(хлормеркур) гептан— слегка желтоватое кристаллическое вещество, которое очень медленно разлагается концентрированной спиртовой щелочью с выделением ме-

таллической ртути, а концентрированной соляной кислотой — с выделением каломели и бутирона. Температура плавления после перекристаллизации из метанола 103—108° (с разложением)

Найдено %: C 15,86; 15,77; H 2,40; 2,41; Hg 66,70; 66,40
$C_8H_{16}Hg_2Cl_2O$. Вычислено %: C 15,99; H 2,66; Hg 66,82

Взаимодействие гидразона ацетальдегида с уксуснокислой ртутью

α,α′-Ди-(хлормеркур)диэтиловый эфир. К нагретому до 35—40° раствору 30,4 *г* (0,095 *мол*) уксуснокислой ртути в 250 *мл* воды прибавлен по каплям при интенсивном перемешивании раствор 3 *г* (0,032 *мол*) дигидрата гидразона ацетальдегида в 25 *мл* воды. После прибавления всего гидразона реакционная смесь отфильтрована от смеси закисной уксуснокислой ртути и металлической ртути. При обработке водного фильтрата 10%-ным раствором хлористого калия выпал белый хлопьевидный осадок α,α′-ди-(хлормеркур)диэтилового эфира; вес 8,5 *г*. α,α′-Ди-(хлормеркур)диэтиловый эфир представляет собой белое кристаллическое вещество с очень неприятным запахом, растворимое в ацетоне, спирте, не растворимое в эфире. Соединение постепенно разлагается на свету, при хранении на воздухе, спиртовой щелочью с выделением металлической ртути

Найдено %: C 8,59; 8,66; H 1,35; 1,45; Hg 73,89; 73,72
$C_4H_8Hg_2Cl_2O$. Вычислено %: C 8,82; H 1,47; Hg 73,73

1-Метокси-1,2-ди-(хлормеркур)этан. К нагретому до 50° раствору 50,8 *г* (0,16 *мол.*) уксуснокислой ртути в 200 *мл* метанола прибавлен по каплям при интенсивном перемешивании раствор 5 *г* (0,053 *мол*) дигидрата гидразона ацетальдегида в 50 *мл* метанола. Спиртовый фильтрат, разбавленный вдвое водой, обработан 10%-ным раствором KCl. Выпал 1-метокси-1,2-ди-(хлормеркур) этан в виде слегка желтоватого хлопьевидного осадка с неприятным запахом; вес — 15 *г*. Вещество растворимо в ацетоне, хуже в спирте, не растворимо в эфире, очень медленно разлагается спиртовой щелочью с выделением металлической ртути, а концентрированной соляной кислотой — с выделением каломели. Температура плавления после переосаждения эфиром из ацетонового раствора 120—125°

Найдено %: C 7,01; 7,14; H 1,38; 1,40; Hg 75,44; 75,44
$C_3H_6Hg_2Cl_2O$. Вычислено %: C 6,80; H 1,13; Hg 75,67

1-Ацетокси-1-(хлормеркур)этан. К взвеси 30,4 *г* (0,095 *мол*) уксуснокислой ртути в 250 *мл* абсолютного бензола прибавлено 3 *г* (0,32 *мол*) дигидрата гидразона ацетальдегида, и реакционная смесь перемешивалась в течение 2 час. Наблюдалось медленное выделение пузырьков азота и выпадение белого осадка закисной уксуснокислой ртути. Бензольный фильтрат испарен в вакууме при комнатной температуре. Остался 1-ацетокси-1-(хлормеркур)этан в виде густого слегка желтоватого масла, которое при хранении быстро разлагается с выделением металлической ртути; вес — 5,5 *г*.

При обработке масла спиртовым раствором хлористого кальция получен 1-ацетокси-1-(хлормеркур) этан в виде слегка желтоватого хлопьевидного осадка. Вещество растворимо в ацетоне, спирте, хуже — в эфире, при хранении быстро разлагается; при действии спиртовой щелочью разлагается с выделением металлической ртути

Найдено %: Hg 62,08; 62,16
$C_4H_7O_2HgCl$. Вычислено %: Hg 62,08

ВЫВОДЫ

1. Реакция гидразонов ацетальдегида, ацетона, метилэтилкетона и бутирона с уксуснокислой ртутью в среде воды, метанола и абсолютного бензола может служить методом получения некоторых новых типов ртутноорганических соединений.

2. Изученная реакция протекает по типу «сопряженного присоединения» с участием среды. В среде воды образуются α,α'-димеркурированные или $\alpha,\alpha',\beta,\beta'$-тетрамеркурированные простые эфиры, в метаноле — α-меркурированные или α,β-димеркурированные алкилметиловые эфиры и, наконец, в среде абсолютного бензола — α-меркурированные или α,β-димеркурированные алкильные эфиры уксусной кислоты.

3. Изучены химические свойства полученных ртутноорганических соединений, при этом показано, что: а) димеркурированные соединения типов (IV)—(VI) разлагаются концентрированной соляной кислотой при нагревании с выделением каломели и образованием соответствующих карбонильных соединений; б) бромирование димеркурированных соединений типов (IV)—(VI) на холоду водным раствором брома, насыщенным бромистым калием, приводит к образованию соответствующего α-бромкетона наряду с кетоном; в) монomеркурированные соединения типов (I)—(III) разлагаются концентрированной щелочью на холоду с выделением металлической ртути и образованием соответствующих карбонильных соединений.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20.III. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Adams, F. L. Roman, W. N. Sperry, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 1791 (1922).
2. L. Hellerman, D. Newman, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 2859 (1932); А. Н. Несмеянов и Г. Повх, Ж. общ химии 4, 958 (1934); Р. Х. Фрейдлина и А. Н. Несмеянов, Докл. АН СССР 26, 59 (1940); Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов и Ф. Н. Токарева, Ж. общ. химии 7, 262 (1937); А. Н. Несмеянов, А. Борисов и А. Абрамова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1946, 647; P. Pfeifer, H. Jäger, Ber. 80, 1 (1947); P. Pfeifer, R. Schulze—Bentrop, K. H. La Roche, E. Schmitz, Ber. 85, 232 (1952).
3. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов и А. С. Лосева, Докл. АН СССР **111**, 835 (1956).
4. T. Curtius, K. Thun, J. prakt. chem. **44**, 161 (1891); T. Curtius, H. Lang, J. prakt. chem. 44, 544 (1891); T. Curtius, F. Rauterberg, J. prakt. chem. 44, 192 (1891); H. Staudinger, A. Gaule, Ber. 49, 1897 (1916); H. Staudinger, O. Cupfer, Ber. 44, 2197 (1911); H. Staudinger, G. Goldstein, Ber. 49, 1923 (1916); H. Staudinger, A. Anthes, F. Pfenninger, Ber. 49, 1928, 1941 (1916).
5. Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути, Изд. АН СССР, М.—Л., 1945, стр. 53.
6. T. Curtius, L. Pflug, J. prakt. chem. **44**, 535 (1891).
7. A. Kirrman, C. r. **217**, 148 (1943).
8. R. Scholl, G. Mattaiopoulos, Ber. **29**, 1556 (1896).
9. W. Dirscherl, H. Nahm, Ber. **73B**, 448 (1940).
10. J. R. Catch, D. F. Elliot, D. H. Hey, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc., 1948, 272.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 11

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, О. А. РЕУТОВ, У ЯН-ЦЕЙ и ЛУ ЦЗИН-ЧЖУ

К ВОПРОСУ О СТЕРЕОХИМИИ РЕАКЦИИ СИММЕТРИЧНЫХ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ГАЛОИДНОЙ РТУТЬЮ

При изучении стереохимии реакции симметризации диастереомерных *l*-ментиловых эфиров α-броммеркурфенилуксусной кислоты (I) и (II) [(I) — $[\alpha]^{18}_D = -90°$; (II) — $[\alpha]^{18}_D = -49°$] аммиаком в хлороформе было найдено [1], что из диастереомера (I) образуется единственный изомер симметричного ртутноорганического соединения с $[\alpha]^{18}_D$ —2°, а из диастереомера (II) — также единственный изомер симметричного соединения с $[\alpha]^{18}_D$ —8°.

Из этих результатов вытекает, что симметризация ртутноорганических солей (I) и (II), являющаяся реакцией электрофильного замещения,

$$R_1R_2R_3C - \vdots HgBr + R_1R_2R_3C - Hg \vdots - Br \xrightarrow{2NH_3} R_1R_2R_3C - Hg - CR_1R_2R_3 + HgBr_2 \cdot (NH_3)_2$$

$(R_1 = C_6H_5;\ R_2 = H;\ R_3 = COOC_{10}H_{19})$

протекает с сохранением стереохимической конфигурации у насыщенного углеродного атома (I). Этот вывод подтверждается также тем фактом, что действие эквимолекулярного количества спиртового бромистого водорода на симметричное соединение с $[\alpha]^{18}_D$—2°, полученное симметризацией (I), приводит к образованию чистого (I) без примеси (II)

$$\underset{[\alpha]^{18}_D\ -86°}{C_6H_5 - \underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{CH}} - COOC_{10}H_{19}} \xrightarrow{NH_3} \underset{[\alpha]^{18}_D\ -2°}{(C_6H_5 - CH - COOC_{10}H_{19})_2Hg} \xrightarrow{HBr}$$

$$\longrightarrow \underset{[\alpha]^{18}_D\ -86°}{C_6H_5 - \underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{CH}} - COOC_{10}H_{19}} + C_6H_5 - CH_2 - COOC_{10}H_{19}$$

Изучение кинетики симметризации показало [2], что эта реакция — двухстадийный процесс.

а) $2R_1R_2R_3C - HgBr \rightleftarrows (R_1R_2R_3C)_2Hg + HgBr_2$;

б) $HgBr_2 + 2NH_3 \rightarrow HgBr_2 \cdot (NH_3)_2$.

Роль аммиака заключается в связывании бромной ртути, в результате чего равновесие (а) сдвигается вправо.

Так как ртутноорганические диастереомеры $R_1R_2R_3C - HgBr$ не рацемизируются в растворах органических растворителей при стоянии на

холоду, то из факта существования равновесия (а) следует, что не только прямая (симметризация), но и обратная реакция (взаимодействие симметричного соединения с бромной ртутью должны протекать с сохранением конфигурации. Взаимодействие как симметричного соединения с $[\alpha]_D^{18}$ —2°, так и симметричного соединения с $[\alpha]_D^{18}$ —8° с бромной ртутью при температуре кипения ацетона приводит к образованию эквимолекулярной смеси диастереомерных *l*-ментиловых эфиров α-броммеркурфенилуксусной кислоты (I) и (II). На основании этого факта мы высказали предположение [1] о том, что эта реакция протекает с обращением стереохимической конфигурации. Однако, как было нами найдено при дальнейшем изучении рассматриваемой реакции, образование смеси диастереомеров обусловлено вторичной рацемизацией, сопутствующей в этих условиях основной реакции. Можно избежать вторичной рацемизации, проводя реакцию при комнатной температуре. Так, при взаимодействии эквимолекулярных количеств бромной ртути и ментилового эфира α-меркурбисфенилуксусной кислоты с $[\alpha]_D^{18}$ —2°, полученного симметризацией чистого диастереомера (I), в течение недели в ацетоновом растворе на холоду образуется чистый диастереомер (I):

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - CH - COOC_{10}H_{19} \\ | \\ Hg \\ | \\ C_6H_5 - CH - COOC_{10}H_{19} \\ [\alpha]_D^{18} -2^\circ \end{array} \xrightarrow{HgBr_2} \begin{array}{c} 2C_6H_5 - CH - COOC_{10}H_{19} \\ | \\ HgBr \\ [\alpha]_D^{18} -86^\circ \end{array}$$

Таким образом, в отличие от высказанного нами ранее предположения [1], мы приходим к выводу, что реакция симметричного α-меркурированного *l*-ментилового эфира фенилуксусной кислоты с бромной ртутью, представляющая собой процесс электрофильного замещения у насыщенного углеродного атома, так же как и реакция симметризации под действием аммиака, протекает с сохранением стереохимической конфигурации у углеродного атома*. Следует отметить, что бромная ртуть медленно рацемизирует α-броммеркурфенилуксусный эфир в ацетоновом растворе даже на холоду. Поэтому избежать вторичной рацемизации вещества, образующегося при реакции симметричного соединения с бромной ртутью, удалось только благодаря тому, что симметричное соединение значительно быстрее реагирует с $HgBr_2$, чем несимметричное.

Столь значительная разница в реакционной способности симметричного ртутноорганического соединения и соответствующей ртутноорганической соли не всегда имеет место. Так, например, она, по-видимому, не столь значительна для меркурбис-α,α'-камфоры и 3-броммеркуркамфоры. При реакции меркурбискамфоры, полученной симметризацией при помощи гипосульфита натрия чистого диастереомера 3-броммеркуркамфоры** с $[\alpha]_D^{18}$ —31° (симметризация протекает с сохранением конфигурации), с бромной ртутью в ацетоновом растворе даже на холоду образуется смесь диастереомеров 3-броммеркуркамфоры с $[\alpha]_D^{18}$ —68°. По-

HgBr; $Na_2S_2O_3$ (сохранение конфигурации); Hg; $HgBr_2$; HgBr

$[\alpha]_D^{18}$ -31° $[\alpha]_D^{18}$ -68°

* Уинштейн с сотрудниками [3], применив радиоактивную ртуть, показали, что взаимодействие цис-2-метоксициклогексилнеофилртути с сулемой протекает с сохранением стереохимической конфигурации углеродного атома циклогексанового кольца, который затрагивается в ходе реакции.

** *l*-3-Броммеркуркамфора существует в виде двух диастереомеров (I) и (II) с $[\alpha]^{18}$—31°, т. пл. 222—223° и $[\alpha]_D^{18}$ — 126°, т. пл. 216—218° соответственно.

видимому, образование молекул 3-броммеркуркамфоры с обращенной конфигурацией у α-углеродного атома следует отнести за счет вторичной рацемизации (первоначально образующейся 3-броммеркуркамфоры с $[\alpha]_D^{18}$ —31°) под влиянием бромной ртути. В данном случае эта рацемизация, вероятно, протекает со скоростью, сравнимой со скоростью основной реакции — взаимодействием меркурбискамфоры с бромной ртутью. Это обстоятельство не позволяет выяснить истинную стереохимию электрофильного замещения у углеродного атома на примере реакции меркурбис-α,α'-камфоры с бромной ртутью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

1. Взаимодействие диастереомерного симметричного α-меркурированного *l*-ментилового эфира фенилуксусной кислоты с эквимолекулярным количеством бромистого водорода. 0,45 *г* ($6{,}05\cdot10^{-4}$ *мол*) симметричного α-меркурированного *l*-ментилового эфира фенилуксусной кислоты с $[\alpha]_D^{18}$ —2° и т. пл. 123°, полученного симметризацией аммиаком чистого диастереомера *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с $[\alpha]_D^{18}$ — 86° и т. пл. 153°, растворено в 50 *мл* абсолютного хлороформа. В этот раствор, по каплям, при энергичном перемешивании, прибавлено в течение часа 5 *мл* спиртового раствора бромистого водорода, содержащего 0,054 *г* HBr ($6{,}65\cdot10^{-4}$ *мол*). Смесь перемешивалась еще в течение часа, затем испарялась на холоду под тягой досуха. Сухой остаток промывался спиртом. *l*-Ментиловый эфир α-броммеркурфенилуксусной кислоты весит 0,28 *г* (84% от теорет.).

После перекристаллизации из спирта** т. пл. 153—154°, $[\alpha]^{18}$—86°±2° ($c = 0{,}55$; $l = 1{,}9$; $\alpha_D = -0{,}9° \pm 0{,}03°$). Вес вещества — 0,22 *г* (77% от теорет.).

2. Взаимодействие диастереомерного симметричного α-меркурированного *l*-ментилового эфира фенилуксусной кислоты с бромной ртутью. 0,21 *г* ($2{,}8\cdot10^{-4}$ *мол*) симметричного α-меркурированного *l*-ментилового эфира фенилуксусной кислоты с $[\alpha]_D^{18}$ —2° и т. пл. 123°, полученного симметризацией аммиаком чистого диастереомера *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с $[\alpha]_D^{18}$ — 86° и т. пл. 153°, и 0,089 *г* ($2{,}5\cdot10^{-4}$ *мол*) бромной ртути растворено в 60 *мл* абсолютного ацетона. Реакционная смесь оставлялась на холоду в течение недели. После этого ацетон испарен на холоду, а осадок промыт горячей водой; вес 0,275 *г*. После кристаллизации из четыреххлористого углерода*** т. пл. 152—153° и $[\alpha]_D^{18}$ — 86°±2° ($c = 0{,}563$; $l = 1{,}9$; $\alpha_D = -0{,}93° \pm 0{,}03°$). Выход 0,22 *г* (71% от теорет.).

3. «Рацемизация» *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты под влиянием бромной ртути. 0,53 *г* ($7\cdot10^{-4}$ *мол*) чистого стереоизомера *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты ($[\alpha]_D^{18}$—86°; т. пл. 153°) и 0,35 *г* ($9{,}7\cdot10^{-4}$ *мол*) бромной ртути растворено в 100 *мл* абсолютного ацетона. Реакционная смесь оставлялась на холоду в течение недели. После этого ацетон испарен на холоду, а осадок промыт горячей водой до исчезновения в промывных водах бромной ртути (проба с щелочью). Осадок после промывания весит 0,49 *г*. Вещество

* Для проверки воспроизводимости все опыты проводились 2—3 раза.

** Перекристаллизация при этих же условиях (растворение вещества в спирте при нагревании, охлаждение раствора до —10° и потирание стенок стакана стеклянной палочкой) 0,3 *г* смеси диастереомеров *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с $[\alpha]_D^{21}$—76° не приводит к разделению этой смеси. Перекристаллизованный продукт весит 0,24 *г* и имеет $[\alpha]_D^{18}$—77°.

*** Перекристаллизация в этих условиях смеси диастереомерных ментиловых эфиров броммеркурфенилуксусной кислоты не приводит к их разделению.

растворяли при нагревании в четыреххлористом углероде, в раствор добавляли несколько капель метилового спирта и охлаждали до —10°. При потирании стенок сосуда выпадал осадок *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты; вес 0,28 *г*; $[\alpha]_D^{18}$ —74°±2° (C = 0,562; l = =1,9; α_D =—0,80°±0,03°).

4. Взаимодействие меркур-бис-α,α'-камфоры с бромной ртутью. 0,52 *г* (0,001 *мол*) неперекристаллизованной* меркурбис-α,α'-камфоры, полученной симметризацией гипосульфитом натрия чистого диастереомера 3-броммеркуркамфоры с $[\alpha]_D^{18}$ —30° и 0,36 *г* (0,001 *мол*) бромной ртути растворено в 100 *мл* абсолютного ацетона. Реакционная смесь оставлена на холоду в течение недели. Ацетон испарен на холоду, остаток промыт горячей водой. После высушивания в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием полученная 3-броммеркуркамфора весит 0,8 *г* (91% от теорет.); т. пл. 218—220°; $[\alpha]_D^{18}$ —64°±1,5° (c =1,9; l = 1,9; α_D = = —2,3°±0,05°).

5. «Рацемизация» 3-броммеркуркамфоры под влиянием бромной ртути. 0,43 *г* (0,001 *мол*) чистого диастереомера 3-броммеркуркамфоры с $[\alpha]_D^{18}$— 30° и 0,36 *г* (0,001 *мол*) бромной ртути растворено в 400 *мл* абсолютного ацетона. Реакционная смесь оставлена на холоду в течение недели. После этого ацетон испарен на холоду, а осадок промыт горячей водой до исчезновения в промывных водах бромной ртути (проба с щелочью). После высушивания в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием 3-броммеркуркамфора весит 0,4 *г*; т. пл. 218—220°; $[\alpha]_D^{18}$ —68°± ±1,5° (c = 1,8; l = 1,9; α_D =—2,3°±0,05°).

ВЫВОДЫ

1. Изучена стереохимия реакций симметричного α-меркурированного *l*-ментилового эфира фенилуксусной кислоты и меркурбис-α,α'-камфоры с бромной ртутью в ацетоновом растворе. Обе реакции являются примерами электрофильного замещения у насыщенного углеродного атома.

2. Показано, что первая реакция протекает на холоду с сохранением конфигурации у затрагиваемого углеродного атома. Наблюдающаяся при 56° рацемизация является вторичным процессом.

3. Стереохимию реакции меркурбис-α,α'-камфоры с бромной ртутью выяснить не удается, так как образующаяся 3-броммеркуркамфора даже на холоду рацемизуется под действием бромной ртути в условиях реакции.

4. Изучением реакции симметричного α-меркурированного *l*-ментилового эфира с эквимолекулярным количеством бромистого водорода подтверждены ранее сделанные выводы [1] о том, что реакция симметризации ртутноорганических солей под действием аммиака протекает с сохранением конфигурации у насыщенного углеродного атома.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов и С. С. Поддубная, Докл. АН СССР **88**, 479 (1953); Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1953**, 850.
2. О. А. Реутов, И. П. Белецкая и Р. Е. Мардалейшвили, Докл. АН СССР **116**, № 4, 617 (1957).
3. S. Winstein, T. G. Traylor, C. S. Garner, I. Amer. Chem. Soc. **77**, 3741 (1955).
4. О. А. Реутов и Лу Цзин-Чжу, Докл. АН СССР **110**, 575 (1956)

* Симметризация 3-броммеркуркамфоры гипосульфитом натрия протекает с сохранением конфигурации у α-углеродного атома [4]. При кристаллизации получающейся меркурбискамфоры наступает частичная рацемизация конфигурации у α-углеродного атома.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 11

Б. А. АРБУЗОВ и В. М. ЗОРОАСТРОВА

ЭФИРЫ ФОСФОРНОЙ И ТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ

СООБЩЕНИЕ 1. СОЕДИНЕНИЯ С ПИРИМИДИНОВЫМ И ИМИДОМЕТИЛУРАЦИЛОВЫМ РАДИКАЛАМИ

Среди органических производных фосфора в последнее время все больше и больше привлекают внимание исследователей соединения, содержащие в своем составе сложные гетероциклические группировки. Интерес к этим соединениям возник главным образом в связи с тем, что некоторые из них (эфиры фосфиновых кислот, фосфорной и тиофосфорной кислот) обладают биологической активностью. Так, например, 2-изопропил-4-метил-6-пиримидилдиэтилтиофосфат под названием диазинона известен как сильный инсектицид с широким диапазоном активности, мало токсичный по отношению к теплокровным [1]. Представляло интерес изучить другие представители подобных соединений и подвергнуть их биологическому испытанию.

Нами был синтезирован ряд эфиров фосфорной и тиофосфорной кислот с пиримидиновым и имидоурациловым радикалами. Физические свойства полученных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ по пор.	Формула и наименование соединения	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст)	n_D^{20}	d_0^{20}	MR найдено	MR вычислено	Выход в %	Примечание
1	[формула: CH_3; N—C; CH_3—C; CH O; N=C—OP—$(OC_2H_5)_2$] 2,4-Диметилпиримидил-6-диэтилфосфат	153—157 (5,5)	1,4720	1,1561	63,00	63,62	18	Из Ag-со
2	[формула: CH_3; N—C; CH_3—C; CH S; N=C—OP—$(OC_2H_5)_2$] 2,4-Диметилпиримидил-6-диэтилтиофосфат	152—154 (4)	1,5060	1,1507	71,30	69,21	28	То же
		93—95 (0,13) [2]	1,5010	1,1455	71,03	69,21	25	
3	[формула: CH_3; N—C; C_6H_5—C; CH O; N=C—OP—$(OC_2H_5)_2$] 2-Фенил-4-метилпиримидил-6-диэтилфосфат	Т. пл. 69—70°					50	»
							78,3	Из Na-соли

Продолжение табл. 1

№ по пор.	Формула и наименование соединения	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_0^{20}	*RM* найдено	*RM* вычислено	Выход в %	Примечание
4	CH_3 N—C C_6H_5—C CH S N=C—OP—$(OC_2H_5)_2$ 2-Фенил-4-метилпиримидил-6-диэтилтиофосфат	Т. пл. 46—48 180—182 (3,5—4)	1,5433	1,1470	90,24	89,80	70	То же
5	CH_3 N—C C_6H_5—C CH O N=C—OP—$(OC_4H_9\text{-}i)_2$ 2-Фенил-4-метилпиримидил-6-диизобутилфосфат	Т. пл. 64—65					72,6	»
6	CH_3 NH—C NH=C CH O N = C—OP—$(OC_2H_5)_2$ 2-Имидо-4-метилурацил-6-диэтилфосфат	Т. пл. 110—111					51,6	Из Ag-соли
7	CH_3 NH—C NH=C CH O N = C—OP—$(OC_4H_9\text{-}n)_2$	Т. пл. 106—107					57,8	То же
	CH_3 NH—C NH=C CH O N = C—OP—OC_4H_9 OH	84—85 (0,02)	1,4290	0,9837	68,43			
8	CH_3 NH—C NH=C CH O N = C—OP—$(OC_4H_9\text{-}i)_2$ 2-Имидо-4-метилурацил-6-диизобутилфосфат	Т. пл. 114—116					54,7	»
9	CH_3 NH—C NH=C CH S N = C—OP—$(OC_2H_5)_2$ 2-Имидо-4-метилурацил-6-диэтилтиофосфат	Т. пл. 107—108					57	»

Соединения № 1, 2 — высококипящие густые маслянистые жидкости, хорошо растворимые в обычных органических растворителях, в меньшей степени — в воде. Соединение № 2 было описано Швецовой-Шиловской, Мельниковым и Грaповым [2]. Физические константы полученного нами соединения близки к литературным. Соединение № 4 выделено как в жид-

›м (закристаллизовать которые не удалось), так и в кристаллическом ›стоянии. Все остальные соединения, содержащие пиримидиновый ра- ›икал, твердые тела, имеют невысокую точку плавления.

Синтез соединений с пиримидиновыми радикалами нами осуществлял- ›и или через натриевые или через серебряные соли пиримидинов. Продук- ›ы № 3, 4, 5 с хорошим выходом получены из Na-соли 2-фенил-4-метил-6- ›ксипиримидина. Этот способ оказался очень удобным для осуществле- ›ия, так как требует менее длительного нагревания реакционной смеси,

Таблица 2

№ пор.	Формула соединения	Концентрация в %	Смертность в %	Токсичность
1	CH_3 N—C CH_3—C CH O N=C—OP—$(OC_2H_5)_2$	0,005 0,05 0,01	66 (7 суткам) 100 (15 час.) 100 (5 суток)	Соединение мало токсичное
2	CH_3 N—C CH_3—C CH S N=C—OP—$(OC_2H_5)_2$	0,005 0,05	100 (6 суток) 100 (через 2 суток)	„
3	CH_3 N—C C_6H_5—C CH O N=C—OP—$(OC_2H_5)_2$	0,01 0,05 0,1	34 (7 суток) 100 (8 „) 99 (7 „) 100 (3 „)	LD_{100}—15 *мг/кг*
4	CH_3 N—C C_6H_5—C CH O N=C—OP—$(OC_2H_5)_2$	0,005 0,05 0,1	64 (10 суток) 50 100 (к 7 суткам) 100 (к 7 „)	
5	CH_3 NH—C NH=C CH O N = C—OP—$(OC_2H_5)_2$	0,05 0,01	100 (через 1 сутки) 80 (через 5 суток)	LD_{100}—2,5*мг/кг*
6	CH_3 NH—C NH=C CH S N = C—OP—$(OC_2H_5)_2$	0,05 0,01	100 (2 суток) 64 (через 7 суток)	LD_{100}—16 *мг/кг*

чем в случае применения серебряной соли, и, кроме того, продукты, полученные из натриевой соли, чище продуктов, выделенных при реакции с серебряной солью. В последнем случае они загрязнены коллоидальным галоидным серебром и очистка их затруднительна.

Соединения с имидоурациловым радикалом не удалось получить через Na-соль в выбранных нами условиях реакции; они получены нами взаимодействием Ag-соли и хлорангидрида диалкилфосфорной кислоты в среде сухого толуола или ксилола с выходом 51,6—57,8%. Эти соединения представляют собой кристаллические тела с невысокой точкой плавления, хорошо растворимые в органических растворителях, хуже — в воде. Для всех соединений (и с пиримидиновым и с имидоурациловым радикалами) характерно, что растворимость в воде больше у соединений с этиловым радикалом, чем с нормальным и изобутиловым радикалами.

Кроме того, мы пытались получить н.бутиловый эфир (№ 7) по методике, описанной Швецовой-Шиловской, Мельниковым и Грановым [2],

из имидометилурацила и хлорангидрида ди-н. бутилфосфорной кислоты в присутствии поташа. Однако нами был выделен продукт, по анализу отвечающий кислому имидометилурацилобутиловому эфиру фосфорной кислоты.

Нами было проведено омыление некоторых из синтезированных эфиров. При омылении соляной кислотой (1 : 1) обычно удается выделить исходные пиримидины или имидометилурацил.

Многократные опыты по синтезу эфиров фосфорной и тиофосфорной кислот из натриевых солей других урацилов, а именно: 4-метилурацила и тио-4-метилурацила, не дали положительных результатов. Из реакционной смеси никогда не удавалось выделить никаких индивидуальных веществ, кроме небольших количеств исходных урацилов, и получалась смола. Синтезы через Ag-соли 4-метилурацила и тио-4-метилурацила нами не проводились, так как сами соли не были получены в чистом виде.

Некоторые из синтезированных соединений были испытаны М. А. Кудриной в Казанском филиале Академии наук СССР на инсектицидность на амбарном долгоносике и на их токсичность на мышах. Полученные данные приведены в табл. 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,4-Диметил-6-оксипиримидин был получен конденсацией солянокислого ацетамидина с ацетоуксусным эфиром [3]; т. пл. 194—195°. Натриевая соль 2,4-диметил-6-оксипиримидина была получена растворением его в теоретически необходимом количестве едкого натра и выпариванием водного раствора досуха. Окончательное высушивание соли производилось в сушильном шкафу при 130—135° в течение 4 час. Серебряная соль 2,4-диметил-6-оксипиримидина получена действием азотнокислого серебра на водноаммиачный раствор 2,4-диметил-6-оксипиримидина.

2-Фенил-4-метил-6-оксипиримидин был получен, так же как и диметилоксипиримидин, взаимодействием эквимолекулярных количеств солянокислого бензамидина и ацетоуксусного эфира в присутствии необходимого количества 10%-ного раствора щелочи. После перекристаллизации из толуола продукт плавился при 215—216,5°. Натриевая соль 2-фенил-4-метил-6-оксипиримидина получена действием эквимолекулярного количества едкого натра на оксипиримидин. Соль высушивалась при 130—135° в течение 6 час. или в вакууме (12—15 *мм*) в парах толуола в течение 2 час. Серебряная соль 2-фенил-4-метил-6-оксипиримидина получалась согласно указаниям Пиннера [4].

Получение 2,4-диметилпиримидил-6-диэтилфосфата

а) **Взаимодействие серебряной соли 2,4-диметил-6-оксипиримидина с хлорангидридом диэтилфосфорной кислоты.** 23,09 *г* серебряной соли 2,4-диметил-6-оксипиримидина, 17,25 *г* хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты и 100 *мл* сухого толуола кипятились в колбе с обратным холодильником при механическом перемешивании в течение 6 час. По окончании реакции галоидное серебро было отфильтровано и промыто несколько раз толуолом. После отгонки растворителя продукты реакции многократно разгонялись в вакууме. Наряду с другими фракциями, кипящими в широких температурных интервалах, выделены два продукта:

Фракция I, т. кип. 65—67° (5 *мм*); 2,4 *г*; n_D^{20} 1,4780; d_0^{20} 1,0141 — жидкость с запахом амина. Содержит лишь следы фосфора. Состав и строение не установлены.

Фракция II, т. кип. 153—157° (5,5 *мм*) (с небольшим разложением); 3,7 *г* (18% от теорет.); n_D^{20} 1,4720; d_0^{20} 1,1561; вычислено *MR* 63,62; найдено *MR* 63,00. Вещество представляет собой густую, слегка желто-

ватую жидкость со слабым запахом; растворяется в бензоле, эфире, спирте и воде

Найдено %: P 12,24
$C_{10}H_{17}O_4N_2P$. Вычислено %: P 11,92

По данным анализа фракция II является 2,4-диметилпиримидил-6-диэтиловым эфиром фосфорной кислоты.

б) Взаимодействие натриевой соли 2,4-диметил-6-оксипиримидина с хлорангидридом диэтилфосфорной кислоты. 10,83 *г* натриевой соли 2,4-диметил-6-оксипиримидина и 13 *г* хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты (1 *мол* на 1 *мол* соли) в 50 *мл* сухого ксилола кипятились при механическом помешивании в течение 2 час. Реакционная масса представляла собой темно-коричневую жидкость с коллоидальным осадком поваренной соли и остатком соли пиримидина. После отделения осадка центрифугированием жидкая часть подвергалась вакуумной разгонке. Выделено 2 *г* продукта с т. кип. 147—150° (4—4,5 *мм*); n_D^{20} 1,4875; d_0^{20} 1,1348. В перегонной колбе оставался большой смолистый остаток

Найдено %: P 8,29
$C_{10}H_{17}O_4N_2P$. Вычислено %: P 11,52

По данным анализа вещество является нечистым фосфорным эфиром с пиримидиновым радикалом.

Получение 2,4-диметилпиримидил-6-диэтилтиофосфата

К суспензии 12 *г* серебряной соли 2,4-диметил-6-оксипиримидина в 50 *мл* сухого ксилола было прилито 9,8 *г* хлорангидрида диэтилтиофосфорной кислоты. Температура смеси поднялась с 20 до 28°. Смесь перемешивалась и нагревалась 6 час. По окончании реакции отфильтровано хлористое серебро (8,3 *г*). Фильтрат — жидкость цвета крепкого чая. В результате двух разгонок в вакууме из колбы Арбузова получена желтая, довольно густая жидкость с запахом сернистых соединений; выход 4,02 *г*, или 28% от теорет.; т. кип. 152—154° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5060; d_0^{20} 1,1507; найдено *MR* 71,30; вычислено *MR* 69,21. Продукт хорошо растворяется в обычных органических растворителях, плохо в воде (в горячей лучше)

Найдено %: P 10,78; S 11,51
$C_{10}H_{17}O_3N_2SP$. Вычислено %: P 11,22; S 11,61

Получение 2-фенил-4-метилпиримидил-6-диэтилфосфата

а) Из серебряной соли. 18 *г* Ag-соли и 11 *г* хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты (1 *мол* на 1 *мол*) в 70 *мл* сухого толуола нагревались до кипения с механическим перемешиванием в течение 10 час. От горячей смеси отфильтровывался осадок галоидного серебра. Из фильтрата после охлаждения выпали иголочки 2-фенил-4-метил-6-оксипиримидина. Последние были отфильтрованы (2 *г*); т. пл. 212—215°. Толуол испарялся в небольшом вакууме при нагревании колбы на водяной бане. К оставшейся густой серой массе был добавлен петролейный эфир. При потирании стеклянной палочкой реакционная масса целиком затвердела. Получено 10 *г* сырого продукта, или 50% от теорет. Продукт трижды перекристаллизовывался из петролейного эфира. Вещество представляло собой бесцветные иглы с т. пл. 69—70°, хорошо растворимое в спирте, эфире, бензоле, ацетоне, этилацетате и других растворителях; плохо растворимое в холодной воде

Найдено %: P 9,71; 9,56
$C_{15}H_{19}O_4N_2P$. Вычислено %: P 9,62

Омыление продукта: 0,2 *г* вещества с т. пл. 69—70° и 7 *мл* HCl (1 : 1) нагревались с обратным холодильником 2 часа. Содержимое колбочки выпаривалось на водяной бане с неоднократным добавлением воды до полного удаления хлороводорода. Сухой остаток перекристаллизовывался из горячей воды с применением активированного угля. Получены кристаллы 2-фенил-4-метил-6-оксипиримидина с т. пл. 215—216°.

б) Из натриевой соли. К 4,31 *г* хлорангидрида, растворенного в 35 *мл* сухого ксилола, была присыпана натриевая соль 2-фенил-4-метил-6-оксипиримидина (5,2 *г*). Вскоре почти вся соль перешла в раствор с повышением температуры от 19 до 43°. Образовался мутный раствор, напоминающий жидкий крахмальный клейстер. Смесь кипятилась и перемешивалась 1,5 часа. Коллоидный осадок хлористого натрия отделялся центрифугированием. Ксилол отгонялся в небольшом вакууме. Выпавшие кристаллы были отфильтрованы и промыты петролейным эфиром. Вес сырого продукта 6,5 *г*, или 78,3% от теорет. Перекристаллизацией из петролейного эфира получены крупные тонкие иглы, плавящиеся при 69—71°. Смешанная проба плавления с продуктом, полученным из серебряной соли 2-фенил-4-метил-6-оксипиримидина и хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты, плавилась при 69—70,5°.

Получение 2-фенил-4-метилпиримидил-6-диэтилтиофосфата

а) Из серебряной соли 2-фенил 4-метил-6-оксипиримидина. К 8,7 *г* серебряной соли в 45 *мл* сухого толуола в один прием был прилит хлорангидрид диэтилтиофосфорной кислоты (5,59 *г*). Наблюдалось небольшое повышение температуры, с 21 до 28°. Смесь кипятилась 6 час. После охлаждения отфильтровано хлористое серебро. Фильтрат обрабатывался двояким образом.

Часть сырого продукта реакции была перегнана в вакууме. В результате была выделена в небольшом количестве фракция с т. кип. 180—182° (3,5—4 *мм*) (с разложением)— густая, маслянистая жидкость желтого цвета с неприятным запахом: n_D^{20} 1,5433; d_0^{20} 1,1470; найдено *MR* 90,24; вычислено *MR* 89,80.

В перегонной колбе оставался большой остаток в виде густой красной смолы

Найдено %: P 9,54; 9,74
$C_{15}H_{19}O_3SN_2P$. Вычислено %: P 9,16

Омыление жидкого продукта: 0,1 *г* вещества и 5 *мл* HCl (1 : 1) нагревались в запаянной трубке при 120—125° 6 час. Получены кристаллы 2-фенил-4-метил-6-оксипиримидина с т. пл. 213—215°.

От другой части фильтрата был отогнан в небольшом вакууме толуол. Оставшаяся в колбе масса после потирания стеклянной палочкой затвердела в белую массу, плавящуюся при 40—45° и хорошо растворимую во многих органических растворителях. Перекристаллизованный из петролейного эфира продукт плавился при 46—48° и представлял собой бесцветные кристаллы, плохо растворяющиеся в холодной воде, в горячей — лучше.

Найдено %: P 9,66
$C_{15}H_{19}O_3SN_2P$. Вычислено %: P 9,16

Омыление кристаллического продукта: 0,3 *г* вещества и 15 *мл* HCl (1 : 1) нагревались в запаянной трубке при 120—135° в течение 6 час. По испарении раствора на водяной бане получены кристаллы, слегка окрашенные в грязно-розовый цвет, с т. пл. 213—215°; после перекристаллизации из спирта с активированным углем они плавились при 215—216,5° (исходный 2-фенил-4-метил-6-оксипиримидин).

б) Из натриевой соли 2-фенил-4-метил-6-оксипиримидина. 6 *г* натриевой соли 2-фенил-4-метил-6-оксипиримидина и 5,4 *г* хлорангидрида диэтилтиофосфорной кислоты в 40 *мл* сухого ксилола нагревались и перемешивались в течение 1,5 час. По окончании реакции коллоидный осадок хлористого натрия отделялся центрифугированием. Растворитель отгонялся в вакууме 30—35 *мм*. Оставшаяся серая масса после добавления петролейного эфира и потирания стеклянной палочкой закристаллизовалась. Отфильтровано 5 *г* сырого продукта (70% от теорет.). Продукт неоднократно перекристаллизовывался из петролейного эфира (или спирта); т. пл. 46—48°

Найдено %: P 9,49; 9,41
$C_{15}H_{19}O_3SN_2P$. Вычислено %: P 9,16

Получение 2-фенил-4-метилпиримидил-6-диизобутилфосфата

2-Фенил-4-метилпиримидил-6-диизобутилфосфат получался из Na-соли и хлорангидрида аналогично предыдущим соединениям. В реакцию взяты: 2,5 *г* Na-соли, 2,6 *г* хлорангидрида диизобутилфосфорной кислоты и 20 *мл* сухого ксилола. Смесь кипятилась и перемешивалась 0,5 часа. Получено 3,3 *г* сырого продукта (72,6% от теорет.). После перекристаллизации из петролейного эфира (тонкие иглы) или воды (призмочки) продукт плавился при 64—65°. По своим свойствам продукт напоминает соединение с этиловым радикалом.

Найдено %: P 8,55; 8,55
$C_{19}H_{27}N_2O_4P$. Вычислено %: P 8,19

О м ы л е н и е п р о д у к т а с т. пл. 64—65°. Небольшое количество продукта и 5 *мл* HCl (1 : 1) кипятились с обратным холодильником 5 час. Раствор выпаривался на водяной бане с многократным добавлением воды до удаления HCl. Получены кристаллы исходного пиримидина с т. пл. 213—215,5°. Температура плавления смеси с чистым веществом 214—215,5°.

Получение 2-имидо-4-метилурацил-6-диэтилфосфата

Серебряная соль имидометилурацила получалась осаждением горячего водного раствора имидометилурацила в присутствии NH_4OH горячим раствором азотнокислого серебра. Осадок хорошо промывался водой, спиртом и высушивался сначала при 100°, затем при 130° в течение 3 час.

8,1 *г* серебряной соли имидометилурацила и 6 *г* хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты кипятились с механическим перемешиванием в 80 *мл* абсолютного ксилола 30 мин. От горячей смеси был отфильтрован коллоидный осадок хлористого серебра. Из фильтрата после отгонки большей части ксилола выпали кристаллы 4,7 *г* (51,6% от теорет.) с т. пл. 97—103°. Продукт перекристаллизовывался из смеси бензола и петролейного эфира (активированный уголь). Получены хорошо образованные бесцветные призмы с т. пл. 110—111°, хорошо растворимые в органических растворителях и горячей воде

Найдено %: P 12,19; 12,23
$C_9H_{16}O_4N_3P$. Вычислено %: P 11,87

О м ы л е н и е п р о д у к т а с т. пл. 110—111°. 0,2 *г* вещества и 10 *мл* HCl (1 : 1) нагревались с обратным холодильником в течение 3 час. Водный раствор выпаривался на водяной бане до полного удаления хлороводорода. Получены кристаллы имидометилурацила с т. пл. ~ 290° (с разложением).

```
                          CH3
                         /
                  NH — C
                 /      \\
Получение  NH = C        CH     O
                 \      /      //
                  N = C — OP (OC4H9-n)2
```

Опыт 1. В отличие от предыдущего опыта реакция проводилась в растворе толуола. Смесь 6,96 *г* серебряной соли имидометилурацила и 6,87 *г* хлорангидрида ди-н. бутилфосфорной кислоты в 50 *мл* сухого толуола кипятилась при помешивании 0,5 часа. После отделения хлористого серебра фильтрат испарялся в вакууме. Получены тонкие иглы, загрязненные галоидным серебром. Выход 5,5 *г* или 57,8% от теорет. Продукт несколько раз перекристаллизовывался из смеси бензола и петролейного эфира. Получены волосовидные бесцветные кристаллы с т. пл. 106—107°

Найдено %: P 9,84; 9,98
$C_{13}H_{24}O_4N_3P$. Вычислено %: P 9,77

Омыление продукта. 0,1 *г* продукта с т. пл. 106—107° кипятилась с обратным холодильником с 5 *мл* HCl (1 : 1) в течение 5 час. Получен твердый продукт, темнеющий при нагревании до 260° (нечистый имидометилурацил).

Опыт 2. Смесь 7,2 *г* имидометилурацила и 7,55 *г* поташа нагревалась с обратным холодильником в 80 *мл* сухого толуола в течение 2 час. Вода отгонялась с толуолом. К остатку было прибавлено 13,16 *г* хлорангидрида ди-н. бутилфосфорной кислоты и 30 *мл* сухого толуола. Смесь кипятилась с обратным холодильником 27 час. По окончании реакции в смесь было прибавлено 25—30 *мл* воды. Толуольный слой отделялся от водного, представляющего собой кашицеобразную массу. Оба слоя обрабатывались по отдельности. Водный слой экстрагировался несколько раз бензолом, но после отгонки бензола в колбе почти ничего не осталось (выделено лишь 2 *г* исходного имидометилурацила). Из толуольного раствора выделялся продукт сначала молекулярной перегонкой, затем — обычной в высоком вакууме. Получено 2,7 *г* вещества, кипящего при 84—85° (0,02 *мм*); n_D^{20} 1,4290; d_0^{20} 0,9837

Найдено %: P 11,85; 11,58
$C_9H_{16}O_4PN_3$. Вычислено %: P 11,88

Найдено *M* 255; 254,8
$C_9H_{16}O_4PN_2$. Вычислено *M* 261,12

Таким образом, по данным анализа вещество стоит близко к кислому эфиру.

```
                          CH3
                         /
                  NH — C
                 /      \\
Получение  NH = C        CH     O
                 \      /      //
                  N = C — OP (OC4H9-i)2
```

Диизобутиловый эфир был получен из серебряной соли имидометилурацила (3,46 *г*) и хлорангидрида диизобутилфосфорной кислоты (3,4 *г*) в растворе ксилола. Выделено 2,7 *г* (54,7% от теорет.) сырого продукта. Перекристаллизованный из петролейного эфира продукт плавился при 114—116°; тончайшие иголочки, по свойствам напоминающие аналогичный эфир с н. бутиловым радикалом

Найдено %: P 10,06
$C_{13}H_{24}O_4N_3P$. Вычислено %: P 9,77

```
                              CH3
                             /
                    NH — C
                   /      \\
Получение  NH = C          CH     S
                   \      /       //
                    N = C —   OP (OC2H5)2
```

2,5 *г* серебряной соли имидометилурацила и 1,9 *г* хлорангидрида диэтилтиофосфорной кислоты нагревались до кипения в 20 *мл* сухого ксилола 15 мин. Содержимое колбы быстро окрасилось в темно-серый цвет (галоидное серебро). Осадок хлористого серебра был отфильтрован, а фильтрат оставлялся на большом часовом стекле. Спустя несколько минут из раствора выпал осадок (1,7 *г* — 57%), который перекристаллизовывался дважды из бензола и петролейного эфира. Осадок — бесцветные кристаллы с т. пл. 107—108°. Продукт растворяется в спирте, эфире, бензоле, ацетоне, хлороформе и других органических растворителях. Растворяется также в горячей воде.

Найдено %: S 11,72
$C_9H_{16}O_3SPN_3$. Вычислено %: S 11,57

ВЫВОДЫ

Синтезирован и изучен ряд эфиров фосфорной и тиофосфорной кислот с пиримидиновым и имидоурациловым радикалами.

Химический институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
21.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Gasser (J. R. Geigy, Л.—С. Basel, Switz); Z. Naturforsch. 8b, 225 (1953); Chem. Abstrs. 10167 (1953).
2. К. Д. Швецова-Шиловская, Н. Н. Мельников и А. Ф. Грапов, Ж. общ. химии 3, 808 (1956).
3. A. Pinner, Ber. 17, 2520 (1884).
4. A. Pinner, Ber. 18, 2848 (1885).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 11

К. В. НИКОНОРОВ

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ЭФИРОВ α-(ДИАЛКИЛФОСФОН)-β,β,β-ТРИХЛОРЭТИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И α-(ДИАЛКИЛФОСФОН)-β,β,β-ТРИХЛОРЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

В последние 2—3 года внимание русских и иностранных химиков обращено на изучение реакции между хлоралем и диалкил- и триалкилфосфитами. Этой реакцией получены эфиры α-окси-β, β, β-трихлорэтилфосфиновой и β,β-дихлорвинилфосфорной кислот [1]. В настоящей работе была сделана попытка осуществить реакцию между диметиловым (I) и диэтиловым (II) эфирами α-окси-β,β,β-трихлорэтилфосфиновой кислоты и различными хлорангидридами диалкилфосфорной и некоторых карбоновых кислот.

Исходные соединения (I) и (II) были приготовлены по методу Бартеля и сотрудников [2]. Синтез эфиров α-(диалкилфосфон)-β,β,β-трихлорэтилфосфорной кислоты был осуществлен взаимодействием различных хлорангидридов диалкилфосфорной кислоты (I) и (II) в присутствии триэтиламина по уравнению:

$$(RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}\,\underset{\underset{CCl_3}{|}}{C}HOH + Cl\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OR)_2 + Et_3N \rightarrow (RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}\,\underset{\underset{CCl_3}{|}}{C}HO\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OR)_2 + Et_3N.HCl$$

Реакция протекает вяло, без заметного выделения тепла, и заканчивается при комнатной температуре за 10—12 час.

α-(Диалкилфосфон)-β,β,β,-трихлорэтиловые эфиры карбоновых кислот и некоторые их производные были получены действием хлорангидридов карбоновых кислот на (I) и (II) также в присутствии триэтиламина:

$$(RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}\,\underset{\underset{CCl_3}{|}}{C}HOH + ClCOR' + Et_3N \rightarrow (RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}\,\underset{\underset{CCl_3}{|}}{C}HOCOR' + Et_3N.HCl,$$

где $R' = CH_3$; C_2H_5; C_3H_7-*n*; C_3H_7-*i*; $CH_3CH(Br)$; $N(C_2H_5)_2$. Как и следовало ожидать, данная реакция протекает более энергично; она идет с заметным выделением тепла и завершается за 2—3 часа. Константы полученных соединений приведены в табл. 1 и 2. Указанные в табл. 1—2 эфиры являются довольно подвижными, бесцветными жидкостями со слабым запахом.

В связи с тем, что исходные соединения, и особенно (I), являются сильными инсектицидами [3], синтезированные нами эфиры также были изучены и в этом направлении. Первичные испытания, выполненные в Казанском филиале Академии наук СССР М. А. Кудриной, показали, что все полученные соединения обладают довольно сильными инсектицидными свойствами. Исследования, проведенные в научном Институте по удоб-

Таблица 1

Эфиры α-(диалкилфосфон)-β,β,β-трихлорэтилфосфорной кислоты

№ по пор.	Формула эфира	Выход в %	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Содержание P в % найдено	Содержание P в % вычислено
1	$(CH_3O)_2P(=O)CH(CCl_3)OP(=O)(OCH_3)_2$	35,2	118—120 (0,05)	1,4592	1,4798	67,55	67,38	16,55; 16,65	16,9
2	$(CH_3O)_2P(=O)CH(CCl_3)OP(=O)(OC_2H_5)_2$	33,5	119—121 (0,05)	1,4590	1,4128	76,138	76,51	16,15; 15,82	15,8
3	$(CH_3O)_2P(=O)CH(CCl_3)OP(=O)(OC_3H_7)_2$	50,5	120—122 (0,02)	1,4506	1,3228	85,73	85,74	14,7; 14,6	14,7
4	$(CH_3O)_2P(=O)CH(CCl_3)OP(=O)(OC_3H_7\text{-}i)_2$	41,5	116—117 (0,05)	1,4340	1,2880	85,62	85,74	15,1; 15,1	14,7
5	$(CH_3O)_2P(=O)CH(CCl_3)OP(=O)(OC_4H_9)_2$	32,0	132—133 (0,05)	1,4515	1,2608	96,08	95,18	14,2; 14,1	$13,\bar{8}$
6	$(CH_3O)_2P(=O)CH(CCl_3)OP(=O)(OC_4H_9\text{-}i)_2$	52,5	129—131 (0,02)	1,4608	1,3047	94,5	95,18	13,6; 13,6	$13,\bar{8}$
7	$(C_2H_5O)_2P(=O)CH(CCl_3)OP(=O)(OC_2H_5)_2$	63,1	126—128 (0,05)	1,4642	1,3551	85,86	85,75	14,42; 14,52	14,7
8	$(C_2H_5O)_2P(=O)CH(CCl_3)OP(=O)(OC_3H_7)_2$	58,2	139—140 (0,02)	1,4580	1,2904	95,03	94,98	14,1; 13,9	13,8
9	$(C_2H_5O)_2P(=O)CH(CCl_3)OP(=O)(OC_3H_7\text{-}i)_2$	57,0	129—131 (0,02)	1,4606	1,3040	95,54	94,98	13,6; 13,7	$13,\bar{8}$
10	$(C_2H_5O)_2P(=O)CH(CCl_3)OP(=O)(OC_4H_9)_2$	66,6	145—148 (0,02)	1,4422	1,2140	104,22	104,32	13,2; 13,1	13,0
11	$(C_2H_5O)_2P(=O)CH(CCl_3)OP(=O)(OC_4H_9\text{-}i)_2$	53,5	140—142 (0,05)	1,4635	1,2657	104,0	104,32	12,9 —	13,0
12	$(C_2H_5O)_2P(=O)CH(CCl_3)OP(=S)(OC_2H_5)_2$	41,1	136—139 (0,02)	1,4572	1,3036	90,95	91,03	14,1; 14,1	14,2

α-(Диалкилфосфон)-β,β,β-трихлорэтиловые эфиры

№ по пор.	Формула эфира	Выход в %	Т. кип. в °С (*р* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR*	
						найдено	вычислено
1	$(CH_3O)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}\underset{\underset{CCl_3}{\vert}}{CH}OCOCH_3$	80,8	83—84 (0,03)	1,4730	1,4724	57,06	57,03
2	$(CH_3O)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}\underset{\underset{CCl_3}{\vert}}{CH}OCOC_2H_5$	72,5	92—93 (0,015)	1,4730	1,4251	61,71	61,65
3	$(CH_3O)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}\underset{\underset{CCl_3}{\vert}}{CH}OCOC_3H_7$	65,0	112—114 (0,03)	1,4740	1,3998	65,75	66,26
4	$(CH_3O)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}\underset{\underset{CCl_3}{\vert}}{CH}OCOCH(CH_3)_2$	64,5	110—112 (0,05)	1,4725	1,3957	65,77	66,26
5	$(CH_3O)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}\underset{\underset{CCl_3}{\vert}}{CH}OCO\underset{\underset{Br}{\vert}}{CH}CH_3$	59,0	130—131 (0,04)	1,4925	1,6290	69,96	69,41
6	$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}\underset{\underset{CCl_3}{\vert}}{CH}OCOCH_3$	70,0	90—93 (0,027)	1,4650	1,3631	66,42	66,27
7	$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}\underset{\underset{CCl_3}{\vert}}{CH}OCOC_2H_5$	72,5	96—97 (0.03)	1,4658	1,3269	71,25	70,88
8	$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}\underset{\underset{CCl_3}{\vert}}{CH}OCOC_3H_7$	75,0	124—125 (0,05)	1,4685	1,3141	72,27	75,50
9	$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}\underset{\underset{CCl_3}{\vert}}{CH}OCOCH(CH_3)_2$	58,0	115—119 (0,02)	1,4660	1,3033	75,55	75,50
10	$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}\underset{\underset{CCl_3}{\vert}}{CH}OCO\underset{\underset{Br}{\vert}}{CH}CH_3$	66.2	136—137 (0,05)	1,4846	1,5074	79,89	79,65
11	$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}\underset{\underset{CCl_3}{\vert}}{CH}OCON(C_2H_5)_2$	44,2 (0,04)	120—121 (0,04)	1,4740	1,2964	84,00	83,974

рениям и инсектофунгисидам Е. А. Покровским, позволили установить наличие у соединений данного типа внутрирастительного (системного) действия против некоторых видов грызущих насекомых.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение диалкиловых эфиров α-(диалкилфосфон)-β, β, β-трихлорэтилфосфорной кислоты. К (I) или (II), растворенному в диэтиловом эфире, либо в смеси диэтиловый эфир и небольшое количество бензола, прибавлялся триэтиламин и рассчитанное количество хлорангидрида диалкилфосфорной кислоты. Реакция протекала медленно, без заметного разогревания, и для своего завершения требовала перемешивания смеси при комнатной температуре в течение 10—12 час. По окончании реакции солянокислая соль триэтиламина отфильтровывалась, диэтиловый эфир отгонялся и остаток перегонялся в вакууме. В ряде случаев, перед обычной вакуумной перегонкой, применялась молекулярная — пленочная перегонка сырого продукта реакции. Эта перегонка производилась из простого прибора для пленочной молекулярной перегонки [4] в вакууме 0,015—0,02 *мм*. Так, например, диэтиловый эфир α-(диметилфосфон)-β, β, β-трихлорэтилфосфорной кислоты был получен из 10 *г* (0,039 *мол*) (I), 4,3 *г* (0,042 *мол*) триэтиламина, 6,7 *г* (0,039 *мол*) хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты в 70 *мл* диэтилового эфира. После двух перегонок в вакууме из колбы Арбузова выделено 5,15 *г* (выход 33,5% от теорет.) чистого вещества (№ 2, табл. 1) с т. кип. 119—121° (0,05 *мм*); n_D^{20} 1,4590; d_4^{20} 1,4128; найдено *MR* 76,13; вычислено *MR* 76,51

Найдено %: Р 16,15; 15; 82
$C_8H_{17}O_7Cl_3P_2$. Вычислено %: Р 15,8

Все остальные 11 соединений, указанные в табл. 1, получены в аналогичных условиях.

Таблица 2

карбоновых кислот и некоторые их производные

Содержание P в %		Содержание C в %		Содержание H в %		Содержание Cl в %	
найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
10,20; 10,0	10,03	24,40; 23,66	24,0	3,36; 3,35	3,34	— —	—
9,80; 9,89	9,87	27,15; 27,05	26,8	3,99; 3,9	3,83	34,1; 34,4	34,0
9,86; 9,80	9,9	— —	—	— —	—	— —	—
10,03; 9,92	9,52	— —	—	— —	—	— —	—
8,32; 8,35	7,9	— —	—	— —	—	— —	—
9,72; 9,71	9,47	29,30; 29,30	29,4	4,30; 4,40	4,27	32,8; 32,8	32,5
9,4; 9,2	9,1	31,7; 31,8	31,6	4,77; 4,8	4,68	31,2; 31,4	31,15
9,28; 9,45	8,72	— —	—	— —	—	— —	—
9,18; 9,3	8,72	— —	—	— —	—	— —	—
8,18; 8,25	7,4	25,58; 25,14	25,65	3,68; 3,80	3,57	— —	—
8,51; 9,45	8,05	34,40; 34,25	34,44	5,50; 5,40	5,45	— —	—

Получение α-(диалкилфосфон)-β, β, β-трихлорэтиловых эфиров карбоновых кислот и некоторых их производных. К (I) или (II), растворенному в диэтиловом эфире или в смеси диэтиловый эфир и небольшое количество бензола прибавлялся триэтиламин, и при перемешивании прикапывалось рассчитанное количество галоидного ацила. Реакция протекала с небольшим разогреванием смеси и заканчивалась за 2—3 часа. По окончании реакции солянокислая соль триэтиламина отфильтровывалась, диэтиловый эфир отгонялся и остаток перегонялся в вакууме. Так, например, α-(диметилфосфон)-β,β,β-трихлорэтиловый эфир уксусной кислоты был получен из 8 *г* (0,031 *мол*) (I), 3,2 *г* (0,031 *мол*) триэтиламина, 2,44 *г* (0,031 *мол*) хлористого ацетила в 50 *мл* диэтилового эфира и 10 *мл* бензола. После перегонки в вакууме из колбы Арбузова выделено 7,55 *г* (выход 80,8 % от теорет.) чистого вещества с т. кип. 83—84° (0,03 *мм*); n_D^{20} 1,4730; d_4^{20}1,4724; найдено *MR* 57,06; вычислено *MR* 57,03

Найдено %: C 23,40; 23,66; H 3,36; 3,35; P 10,20; 10,00
$C_6H_{10}O_5Cl_3P$. Вычислено %: C 24,0; H 3,34; P 10,03

Остальные 10 соединений, приведенные в табл. 2, получены аналогичным способом. Если вместо триэтиламина взять другое основание, например, пиридин, реакция протекает более медленно.

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием диметилового и диэтилового эфиров α-окси-β,β,β,-трихлорэтилфосфиновой кислоты с хлорангидридами диалкилфосфорной кислоты в присутствии триэтиламина получены различные эфиры α-(диалкилфосфон)-β,β,β-трихлорэтилфосфорной кислоты.

2. Взаимодействием диметилового и диэтилового эфиров α-окси-β,β,β,-трихлорэтилфосфиновой кислоты с галоидными ацилами получены с хорошими выходами α-(диалкилфосфон)-β,β,β,-трихлорэтиловые эфиры карбоновых кислот и некоторые их производные.

3. Синтезированные соединения обладают инсектицидным действием.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
18.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Perkow, Chem. Ber. **87**, 755 (1954); А. Е. Арбузов и П. И. Алимов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1951**, 530.
2. W. F. Barthel, P. A. Giang, S. A. Hall, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4186 (1954).
3. W. F. Barthel, B. H. Alexander, P. A. Ging, S. A. Hall, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2424 (1955).
4. А. Я. Берлин, Техника лабораторной работы в органической химии, Госхимиздат, М., 1952, стр. 115.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 11

И. Л. КНУНЯНЦ, Р. Н. СТЕРЛИН, Р. Д. ЯЦЕНКО и Л. Н. ПИНКИНА

РЕАКЦИИ ФТОРОЛЕФИНОВ

СООБЩЕНИЕ 8. РЕАКЦИИ ПЕРФТОРВИНИЛМАГНИЙГАЛОГЕНИДОВ

Попытки получения магнийорганических производных полностью галоидированных углеводородов вплоть до 1946 г. были безуспешными [1]. В 1946 г. Брайс [2] описал взаимодействие C_3F_7Br с магнием, приводящее, по его мнению, к образованию C_3F_7MgBr. Единственным доказательством образования магнийорганического производного является то, что при разложении кислотой полученной реакционной массы был выделен в небольшом количестве C_3F_7H, хотя по условиям реакции не исключено образование этого продукта и за счет взаимодействия C_3F_7Br с растворителем.

Систематическое исследование методов получения и свойств перфторалкилмагнийгалогенидов было начато в 1952 г. Хассельдином с сотрудниками [3]. В результате постановки более чем 300 опытов им удалось показать, что основными условиями, определяющими успешное образование C_3F_7MgJ, являются: использование спектроскопически чистого магния; активирование магния йодом и алкилбромидами; применение в качестве реакционной среды электронодонорных растворителей и низкие температуры (—50—0°). При соблюдении указанных условий выход C_3F_7MgJ достигал 80%. Хассельдином было так же показано, что CF_3J способен вступать во взаимодействие с магнием с образованием CF_3MgJ, но скорость реакции в этом случае примерно в 1000 раз меньше. Как C_3F_7MgJ, так и CF_3MgJ были вовлечены в реакции с двуокисью углерода альдегидами, кетонами, сложными эфирами и галоидангидридами карбоновых кислот, в результате которых были получены в основном продукты, аналогичные тем, которые образуются при обычных гриньяровских синтезах. В 1956 г. Парк [4] показал, что перфторвинилйодид способен реагировать при 0° в эфирном растворе с магнием (активированным йодом) с образованием $CF_2{=}CFMgJ$ с выходом до 50%. Образование последнего, как и Брайсом, было доказано лишь превращением его в трифторэтилен при обработке реакционной массы кислотой.

Нами было показано, что, активируя магний этилбромидом и осуществляя реакцию в эфире при — 30—20°, можно достигнуть практически количественного израсходования магния. Разлагая реакционную массу разбавленной серной кислотой, нам удалось выделить 70% трифторэтилена.

Было также показано, что в указанных условиях перфторвинилбромид и перфторвинилхлорид не вступают во взаимодействие с магнием и возвращаются из реакции в неизмененном состоянии. Перфторвинилбромид удалось вовлечь в реакцию образования магнийорганического соединения в среде тетрагидрофурана с выходом $CF_2{=}CFMgBr$ до 45%. В последнем случае не было даже необходимости в активизации магния этилбромидом. По-видимому утверждение, что увели-

чение основности растворителя способствует образованию R_FMgJ, за счет стабилизации его в виде комплекса типа $\overset{R_2O}{\downarrow}R_FMgJ\underset{R_2O}{\uparrow}$, является справедливым [5]. С целью доказательства образования нового типа магнийорганических соединений была осуществлена реакция $CF_2=CFMgJ$ с углекислотой.

В результате обработки $CF_2=CFMgJ$ в эфирном растворе при —40° твердой двуокисью углерода с последующим разложением реакционной массы раствором 2 *N* серной кислоты была получена с выходом в 40% перфторакриловая кислота, ранее синтезированная чрезвычайно сложным и многостадийным путем Хенне [6]. Найденный метод получения перфторакриловой кислоты, несомненно, может быть рекомендован в качестве препаративного. Обработкой эфирного раствора перфторакриловой кислоты рассчитанным количеством диазометана получен метиловый эфир перфторакриловой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

Получение перфторвинилмагнийбромида. Опыт проводился в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, барботером для ввода $CF_2=CFBr$ и отводной трубкой, соединенной со склянкой Тищенко с H_2SO_4. К 4 *г* активированного йодом магния в 100 *мл* тетрагидрофурана при —20÷—25° вносилось 13 *г* $CF_2=CFBr$ (последний подавался из ампулы через барботер). Затем смесь перемешивалась 1 час и переносилась в другую продутую азотом и охлажденную до —25° колбу. Оставшийся магний промывался двумя порциями тетрагидрофурана по 10 *мл* каждая. К охлажденному до —20° раствору $CF_2=CFMgBr$ при энергичном перемешивании добавлено 50 *мл* 2*N* H_2SO_4. Выделяющийся газ собран в ловушках при —110°; собрано 1,9 *мл* трифторэтилена, который весь перегнался при —56°. Литературные данные [7]: т. кип. —56°; найден мол. в. 82,92; 80,48; вычислен мол. в. 82,0. Полученный $CF_2=CFH$ был превращен в дибромид $CF_2Br—CFHBr$ с т. кип. 76—76,5°; n_D^{18} 1,4125. Литературные данные [8]: т. кип. 76—76,5°; n_D^{14} 1,41447; выход $CH_2=CFH$, а следовательно и $CF_2=CFMgBr$, 43,3%.

Получение перфторвинилмагнийййодида. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром и отводной трубкой, соединенной со склянкой Тищенко с H_2SO_4, помещалось 5 *г* магния (в стружках) и несколько кристалликов возогнанного над P_2O_5 йода. Система продувалась сухим азотом, колба слегка нагревалась для возгонки йода, охлаждалась и туда вносилось 30 *мл* абсолютного эфира и 2 *г* C_2H_5Br. Как только начиналась бурная реакция, эфирный раствор сливался, а оставшийся магний многократно промывался эфиром для удаления C_2H_5MgBr. Затем в колбу вносилось 70 *мл* эфира, система вновь продувалась азотом и реакционная масса охлаждалась до —20°. При энергичном перемешивании в колбу добавлялось 19,25 *г* $CF_2=CFJ$; температура внутри колбы поддерживалась при помощи внешнего охлаждения в пределах —20÷—5°. По окончании прибавления всего количества $CF_2=CFJ$ перемешивание продолжали еще час, эфирный раствор сливался с оставшегося магния (вступило в реакцию — 2,58 *г* Mg) в другую такую же реакционную колбу, магний тщательно промывался эфиром и этот эфирный раствор добавлялся к основному. Полученный раствор $CF_2=CFMgJ$ при энергичном перемешивании разлагали рас-

* В работе принимал участие В. Л. Исаев.

твором 2N H_2SO_4. Выделяющийся газ собирался в ловушках при —110°. Всего собрано 6,5 *г* газа. При разгонке на колонне Подбильняка весь газ перегнался при —56°. По литературным данным [8] температура кипения трифторэтилена —56°. Выход CF_2=CFH, а следовательно и CF_2= CFMgJ, 69%.

Получение перфторакриловой кислоты. К эфирному раствору CF_2= =CFMgJ (приготовленному из 21 *г* CF_2= CFJ и 2,8 *г* Mg) в течение 8 час. при температуре —70÷—40° добавлялась твердая двуокись углерода. Реакционная масса оставлялась при температуре —80° на ночь; на следующий день углекислота добавлялась еще в течение 5 час. Реакционная смесь нагревалась до 20° и обрабатывалась 150 *мл* 2N H_2SO_4. Эфирный слой отделен, водный 15 раз экстрагирован эфиром порциями по 10—15 *мл*. Объединенный эфирный раствор сушился над $MgSO_4$ и встряхивался с ртутью. Эфир отогнан, а остаток сублимирован в вакууме. Получено 4,8 *г* перфторакриловой кислоты с т. пл. 36°; выход 37,7%; найден мол. в. 127,3; 126,5; вычислен для $C_3HO_3F_3$ мол. в. 126

Найдено %: F 44,5; 44,2
$C_3HO_2F_3$. Вычислено %: F 45,2

Получение метилового эфира перфторакриловой кислоты. 4,77 *г* перфторакриловой кислоты в 15 *мл* эфира обрабатывались при перемешивании эфирным раствором диазометана (1,7 *г* CH_2N_2 в 50 *мл* эфира) при —12°. После того как прекратилось выделение азота (0,6 *л*) и реакционная смесь приобрела слабо-желтую окраску, добавление диазометана прекращено и смесь оставлена на ночь. Эфирный раствор был высушен над $MgSO_4$, эфир отогнан, а остаток подвергался перегонке, в результате которой выделено 2,7 *г* вещества с т. кип. 84÷86° (остаток в колбе 0,5 *г*). После вторичной перегонки выделена фракция с т. кип. 84—85°, обладающая резким раздражающим запахом, представляющая собой метиловый эфир перфторакриловой кислоты; выход 58%; $n_D^{21,5}$ 1,3590; $d_4^{21,5}$ 1,3259; найдено MR 23,22; вычислено MR 22,16; найдено мол. в 135,0; 138,0; вычислен для $C_4H_3O_2F_3$ мол. в 140,0

	C	H	F
Найдено %:	34,55; 34,42;	2,14; 2,14;	39,8; 39,01
$C_4H_3O_2F_3$. Вычислено %:	34,29;	2,14;	40,6

ВЫВОДЫ

1. Показано, что перфторвинилмагнийиодид и перфторвинилмагнийбромид могут быть получены с выходами 70 и 45% соответственно в растворе серного эфира и тетрагидрофурана.

2. Найден новый метод получения перфторакриловой кислоты, заключающийся во взаимодействии CF_2 = CFMgJ с двуокисью углерода.

Поступило
4.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Рунге, Магнийорганические соединения, ОНТИ, 1937.
2. T. Brice и др., J. Amer. Chem. Soc. 68, 968 (1946).
3. R. Haszeldine и др., J. Chem. Soc., 1952, 3423; 1953, 1748; 1954, 1273.
4. I. Park и др., J. Amer. Chem. Soc. 78, 59 (1956).
5. R. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1952, 3423.
6. A. Henne, C. Foche, J. Amer. Chem. Soc. 76, 479 (1954).
7. F. Swarts, Bull. Acad. roy Belgique 34, 307 (1897).
8. I. Park и др., J. Amer. Chem. Soc. 78, 711 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 11

О. В. КИЛЬДИШЕВА, М. Г. ЛИНЬКОВА, В. М. САВОСИНА и И. Л. КНУНЯНЦ

α,β-ДИЗАМЕЩЕННЫЕ α-АЦИЛАМИНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ *

СООБЩЕНИЕ 2. НОВЫЙ СПОСОБ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСАЗОЛ-4-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Ранее сообщалось [1], что α,β-дигалоидо-α-ациламинопропионовые кислоты легко реагируют с водой, спиртами и аминами с образованием α-замещенных α-ациламино-β-галоидокарбоновых кислот (I)

$$\mathrm{HalCH_2-\underset{COOH}{\overset{Hal}{C}}-NHCOR \xrightarrow[-HHal]{HR'} HalCH_2-\underset{COOH}{\overset{R'}{C}}-NHCOR,} \quad (I)$$

где R′ = OH, OAlk, NHAr.

Дальнейшее исследование показало, что α,β-дигалоидо-α-ациламинопропионовые кислоты легко реагируют с меркаптанами, причем в зависимости от галоида (хлор или бром) можно получать моно- или диалктиокислоты. Так при действии одного моля этилмеркаптана на α,β-дихлор-α-бензоиламинопропионовую кислоту образуется α-этилтио-α-бензоиламино-β-хлорпропионовая кислота (II) с т. пл. 114°

$$\mathrm{ClCH_2-\underset{COOH}{\overset{Cl}{C}}-NHCOC_6H_5 \xrightarrow{HSC_2H_5} ClCH_2-\underset{COOH}{\overset{SC_2H_5}{C}}-NHCOC_6H_5.} \quad (II)$$

С бензилмеркаптаном как α,β-дихлор-, так и α,β-дибром-α-ациламинопропионовые кислоты (III) при любом соотношении реагентов образуют только α,β-диалкарилтио-α-ациламинопропионовые кислоты (IV)

$$\underset{(III)}{\mathrm{HalCH_2-\underset{COOH}{\overset{Hal}{C}}-NHCOR}} \xrightarrow{\mathrm{HSCH_2C_6H_5}} \underset{(IV)}{\mathrm{C_6H_5CH_2S-CH_2-\underset{COOH}{\overset{SCH_2C_6H_5}{C}}-NHCOR}}$$

R = C_6H_5; т. пл. 131°

R = $CH_2C_6H_5$; т. пл. 170—171°.

Исследование свойств полученных диалкарилтиокислот показало, что они довольно неустойчивы и уже переосаждение их из бикарбонатного раствора кислотами сопровождается потерей значительного количества бензилмеркаптана, с образованием в качестве побочных продуктов β-бензилтио-α-ациламиноакриловых кислот (V), идентичных соответствующим

* Сообщение 1 см. [1].

кислотам, полученным взаимодействием бензилмеркаптана с β-галоидо-α-ациламиноакриловыми кислотами [2]

$$C_6H_5CH_2S-CH_2-\underset{COOH}{\overset{SCH_2C_6H_5}{C}}-NHCOR \xrightarrow[-HSCH_2C_6H_5]{NaHCO_3} \underset{(V)}{C_6H_5CH_2S-CH=\underset{COOH}{C}-NHCOR} \xleftarrow{HSCH_2C_6H_5} HalCH=\underset{COOH}{C}-NHCOR$$

$$R = C_6H_5,\ т.\ пл.\ 207°;\quad R = CH_2C_6H_5,\ т.\ пл.\ 178° \qquad\qquad R = C_6H_5$$

$$\downarrow CH_2N_2$$

$$C_6H_5CH_2S-CH_2-\underset{COOCH_3}{\overset{SCH_2C_6H_5}{C}}-NHCOR \ (VI) \xrightarrow[-HSCH_2C_6H_5]{CH_3OH,\ NaOH} (V)$$

$$(VI)\ R = CH_2C_6H_5,\ т.\ пл.\ 70°$$

При действии диазометана на α,-диалктио-α-ациламинопропионовые кислоты легко получались соответствующие эфиры (VI). Омыление эфиров спиртовым раствором NaOH также приводило к β-бензилтио-α-ациламиноакриловой кислоте (V). Однако полученная выше α-этилтио-α-бензоиламино-β-хлорпропионовая кислота $ClCH_2-\underset{COOH}{\overset{SC_2H_5}{C}}-NHCOC_6H_5$ при переосаждении из бикарбонатного раствора кислотой в значительной своей части превращалась в бензоксипировиноградную кислоту (VII), полученную ранее из других α-замещенных α-ациламино-β-галоидокарбоновых кислот [3].

$$ClCH_2-\underset{COOH}{\overset{X}{C}}-NHCOR \longrightarrow \underset{(VII)}{RCOOCH_2COCOOH \cdot H_2O}$$

где $X = OH$, OAlk, $N\langle H \rangle$, SC_2H_5; $R = C_6H_5$

Механизм образования ацилоксипировиноградных кислот из α-замещенных-α-ациламино-β-галоидокарбоновых кислот был показан нами ранее [3]. Благодаря присутствию в β-положении атома галоида указанные кислоты очень легко превращались в 2-алкарил- или 2-арилоксазолин-4-карбоновые кислоты (VIII), несущие заместитель X в 4-м положении оксазолинового кольца

$$HalCH_2-\underset{N=C(OH)-R}{\overset{X}{C}}-COOH \xrightarrow{-HHal} \underset{(VIII)}{\underset{O-C(R)=N}{CH_2-\overset{X}{C}}-COOH}$$

Оксазолинкарбоновые кислоты обычно легко разлагаются кислотами; присутствие заместителя X в 4-м положении делает их еще более неустойчивыми, и в кислом растворе они легко разлагаются с образованием еще более неустойчивых β-ацилокси-α-амино-α-замещенных пропионовых кислот (IX); последние легко теряют HX, а затем аммиак с образованием ацилоксипировиноградных кислот.

$$(VIII) \dashrightarrow \left[RCOOCH_2-\underset{NH_2}{\overset{X}{C}}-COOH \xrightarrow{-HX} RCOOCH_2-\underset{\parallel \atop NH}{C}-COOH \right] \xrightarrow[-NH_3]{H_2O} \underset{(VII)}{RCOOCH_2-CO \cdot COOH \cdot H_2O}$$

По влиянию на скорость образования ацилоксипировиноградной кислоты заместители X, находящиеся в α-положении α-ациламино-β-галоидокарбоновых кислот, располагаются в следующем порядке

$$OH > N\langle H \rangle > SC_2H_5 > OCH_3 > NHCOR$$

Легкость отщепления HX, очевидно, зависит от наличия электронной плотности на заместителе и чем больше электронная плотность, тем легче идет это отщепление. Это лучше всего иллюстрируется на примерах, содержащих в качестве заместителей две аминогруппы амино- и ациламиногруппы, в то время как первый крайне неустойчив, второй выдерживает даже нагревание. Однако если не допускать разложения промежуточно образующегося оксазолина (VIII) до промежуточной кислоты (IX), то становится возможным отщепление заместителя X с водородом, находящимся в β-положении с образованием оксазолкарбоновых кислот.

HalCH₂—C(X)(N=C(R)—OH)—COOH →(NaOH) [CH₂—C(X)—COOH, O—C(R)=N (оксазолин)] →(−HX) CH=C—COOH, O—C(R)=N (X)

где X = OH, OAlk, N⟨H⟩

Действительно, при продолжительном действии избытка 2N NaOH или спиртовой NaOH α-окси-, α-метокси-, α-пиперидин-α-фенацетиламино-β-галоидопропионовые кислоты легко и с хорошим выходом превращаются в 2-бензилоксазол-4-карбоновую кислоту (X) ($R = CH_2C_6H_5$) с т. пл. 153° (из воды), полученную ранее Корнфортом другим методом [4]. Та же 2-бензилоксазол-4-карбоновая кислота с высоким выходом была получена и из β-бром-α-фенацетиламиноакриловой кислоты (XI) или ее эфира. При действии на (XI) спиртовых растворов щелочей или метилатом натрия в спирте вследствие нуклеофильной атаки лактимной формы амида резко электрофильного β-углеродного атома сопряженной акриловой системы происходит отщепление галоидоводорода с образованием 2-бензилоксазол-4-карбоновой кислоты

BrCH=C(COOH)—NHCOCH₂C₆H₅ (XI) или Br̈—CH(δ+)=C(—C(=O)OH)—N=C(CH₂C₆H₅)—O—H →(−HBr)

CH=C—COOH, O—C(CH₂C₆H₅)=N (X) →(SOCl₂); →(H₂NCH₂C₆H₅) CH=C—CONHCH₂C₆H₅, O—C(CH₂C₆H₅)=N (XII)

Для подтверждения строения (X) была превращена при помощи диазометана в метиловый эфир с т. пл. 54°.

При действии тионилхлорида 2-бензилоксазол-4-карбоновая кислота легко превращалась в хлорангидрид; последний в чистом виде не выделялся, но при действии на него бензиламина был выделен бензиламид-2-

бензилоксазол-4-карбоновой кислоты (XII) с т. пл. 119°. В литературе для этого амида приводится т. пл. 119—121° [5]. При действии на (X) солянокислого раствора 2,4-динитрофенилгидразина получался 2,4-динитрофенилгидразон бензиламида формилуксусной кислоты (XIII), в случае же 2-бензил-4-карбометоксиоксазола получался 2,4-динитрофенилгидразон (XIV), идентичный 2,4-динитрофенилгидразону метилового эфира пенальдиновой кислоты

$$\underset{(X)}{\text{CH}=\text{C}-\text{COOR},\ \text{O}-\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}} \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{NH}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2}$$

$$\longrightarrow \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{NH}-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NHCOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{(XIII)}$$

$$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{NH}-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}(\text{COOCH}_3)-\text{NHCOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{(XIV)}$$

При действии 1*N* раствора метилата натрия в спирте на β-хлор-α-бензоиламиноакриловую кислоту (XV) была выделена 2-фенилоксазол-4-карбоновая кислота (XVI) с т. пл. 208° (с разложением). Температура плавления 2-фенилоксазол-4-карбоновой кислоты, полученной иным способом [6], 209° (с разложением)

$$\underset{(XV)}{\text{ClCH}=\text{C}-\text{COOH},\ \text{HO}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{OH}-\text{HCl}]{\text{CH}_3\text{ONa}} \underset{(XVI)}{\text{CH}=\text{C}-\text{COOH},\ \text{O}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

α-Этилтио-α-бензоиламино-β-хлорпропионовая кислота (II). К раствору 1,3 *г* (0,005 *мол*) α,β-дихлор-α-бензоиламинопропионовой кислоты в 100 *мл* абсолютного эфира прибавляли 0,4 *г* этилмеркаптана, оставляли до следующего дня при комнатной температуре, отфильтровывали от взвеси, эфир упаривали при комнатной температуре, остаток промывали водой. Получено 0,83 *г* α-этилтио-α-бензоиламино-β-хлорпропионовой кислоты с т. пл. 113—114° (из спирта осаждением водой или эфиром)

Найдено %: C 49,86; H 4,46
$C_{12}H_{14}O_3NS$. Вычислено %: C 50,08; H 4,83

α,β-Дибензилтио-α-фенацетиламинопропионовая кислота (IV) (R = $=CH_2C_6H_5$). Смешивали 1,4 *г* α,β-дибром-α-фенацетиламинопропионовой кислоты с 1 *г* бензилмеркаптана и оставляли при комнатной температуре до следующего дня, затем разбавляли абсолютным эфиром и фильтровали.

Получили α,β-дибензилтио-α-фенацетиламинопропионовую кислоту (бромгидрат) с т. пл. 135°, выход 88%

Найдено %: Br 13,8
$C_{25}H_{26}O_3NS_2Br$. Вычислено %: Br 15,0

Если реакционную массу разбавить не эфиром, а метанолом, то с количественным выходом получается α,β-дибензилтио-α-фенацетиламинопропионовая кислота с т. пл. 170—171° (из метанола)

Найдено %: C 66,18; H 5,67; S 13,99; N 3,34
$C_{25}H_{25}S_2O_3N$. Вычислено %: C 66,51; H 5,54; S 14,1; N 3,1

α,β-Дибензилтио-α-фенацетиламинопропионовая кислота при действии спиртовой NaOH при стоянии в 10%-ном растворе $NaHCO_3$ легко превращалась в β-бензилтио-α-фенацетиламиноакриловую кислоты с т. пл. 178°. Смешанная проба с β-бензилтио-α-фенацетиламиноакриловой кислотой, полученной действием бензилмеркаптана на β-бром-α-фенацетиламиноакриловую кислоту, депрессии температура плавления не дает. α,β-Дибензил-α-фенацетиламинопропионовая кислота с эфирным раствором диазометана дает эфир с т. пл. 70° (из эфира)

Найдено %: C 66,79; H 5,71; S 13,51; N 3,47
$C_{26}H_{27}S_2NO_3$. Вычислено %: C 67,09; H 5,8; S 13,76; N 3,0

α,β-Дибензилтио-α-бензоиламинопропионовая кислота (IV) (R = C_6H_5). К раствору 1,3 *г* (0,005 *мол*) α,β-дихлор-α-бензоиламинопропионовой кислоты в 100 *мл* абсолютного эфира прибавляли 0,6 *г* бензилмеркаптана (0,005 *мол*), оставляли до следующего дня при комнатной температуре. На следующий день выпавшую α-бензоиламино-β-бензилтиоакриловую кислоту отфильтровывали, а эфирный раствор быстро на холоду экстрагировали раствором $NaHCO_3$ до слабо щелочной реакции на лакмус и подкисляли 2*N* H_2SO_4. Выпадает смесь α-бензоиламино-β-бензилтиоакриловой и α,β-дибензилтио-α-бензоиламинопропионовой кислоты, которую разделяли дробной кристаллизацией из эфира. Получено: 1) 0,3 *г* α-бензоиламино-β-бензилтиоакриловой кислоты с т. пл. 207° (из 50%-ного спирта и этилацетата). Смешанная проба с заведовым образцом депрессии температуры плавления не дает. 2) 0,6 *г* α, β-дибензилтио-α-бензоиламинопропионовой кислоты с т. пл. 131° (из эфира)

Найдено %: C 65,88; H 5,30; S 16,85; N 3,35
$C_{24}H_{23}NS_2O_3$. Вычислено %: C 65,90; H 5,26; S 16,93; N 3,2

2-Бензилоксазол-4-карбоновая кислота (X) (R = $CH_2C_6H_5$). а) 0,5 *г* метилового эфира α-пиперидин-α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислоты смешивали с 5 *мл* 2 *N* NaOH в метаноле и оставляли на 2 дня при комнатной температуре. Спирт удаляли в вакууме при 20°. Остаток растворяли в 3 *мл* воды, экстрагировали эфиром и водный раствор подкисляли 2*N* H_2SO_4. Получили 0,25 *г* 2-бензилоксазол-4-карбоновой кислоты с т. пл. 152—153° (из воды); кристаллизуется с 1 *мол* H_2O

Найдено %: C 59,57; H 5,01; N 6,34
$C_{11}H_9O_3N \cdot H_2O$. Вычислено %: C 59,70; H 4,97; N 6,33

Температура плавления 2-бензилоксазол-4-карбоновой кислоты, очищенной переосаждением из эфира петролейным эфиром, 158—159°.

Найдено %: C 64,83; H 4,41
$C_{11}H_9O_3N$. Вычислено %: C 65,02; H 4,43

Температура плавления 2-бензилоксазол-4-карбоновой кислоты, полученной ранее другим способом, 158° [4]. 2-Бензилоксазол-4-карбоновая кислота получалась также при действии избытка метанольной 2 *N* NaOH на α-метокси-β-бром-α-фенацетиламинопропионовую и α,β-дибром-α-фенацетиламинопропионовую кислоты.

б) 0,3 *г* метилового эфира α-фенацетиламино-β-бромакриловой кислоты смешивали с 1 *мл* 1*N* раствора CH_3ONa в метаноле (1 *мол*), оставляли на 3 дня при комнатной температуре и прибавляли раствор 2,4-динитрофенилгидразина. Получено 0,4 *г* гидразона с т. пл. 148—151° (из абсолютного спирта). Смешанная проба с образцом, выделенным из природной пеницилловой кислоты, депрессии температуры плавления не дает. 2-Бензилоксазол-4-карбоновая кислота с эфирным раствором диазометана дает метиловый эфир (XI) с т. пл. 54° (из эфира)

Найдено %: C 66,06; H 5,18; N 6,25
$C_{12}H_{11}O_3N$. Вычислено %: C 66,34; H 5,07; N 6,45

2-Бензилоксазол-4-карбоновую кислоту обрабатывали избытком тионилхлорида, упаривали в вакууме и к остатку прибавляли бензиламин. Получены бензиламид-2-бензилоксазол-4-карбоновой кислоты с т. пл. 117—118° (из абсолютного спирта)

Найдено %: C 73,72; H 5,59; N 9,68
$C_{18}H_{16}O_2N$. Вычислено %: C 73,97; H 5,51; N 9,58

При непродолжительном нагревании 2-бензилоксазол-4-карбоновой кислоты с раствором 2,4-динитрофенилгидразина в 2 *N* HCl выпадает гидрозон бензиламида формилуксусной кислоты (XIII) с т. пл. 191—192° (из этилацетата). Литературные данные [7]: т. пл. 194—195°

Найдено %: N 19,68
$C_{16}H_{14}O_5N_5$. Вычислено %: N 19,4

2-Фенилоксазол-4-карбоновая кислота (XVI). 0,2 *г* (0,001 *мол*) метилового эфира α-бензоиламино-β-хлоракриловой кислоты смешивали с 2 *мл* 1 *N* раствора CH_3ONa в метаноле, оставляли на 48 час. при комнатной температуре, упаривали в вакууме при 20°, растворяли в 2 *мл* воды и подкисляли 2 *N* H_2SO_4. Получено 0,1 *г* 2-фенилоксазол-4-карбоновой кислоты с т. пл. 208° (из 30%-ного спирта). Литературные данные: т. пл. 208°.

ВЫВОДЫ

1. Показана новая реакция образования оксазолкарбоновых кислот из α-ациламино-β-галоидоакриловых кислот.
2. α-Замещенные α-ациламино-β-галоидопропионовые кислоты при действии щелочей превращаются в оксазолинкарбоновые кислоты, которые в зависимости от условий легко образуют либо ацилоксипировиноградную кислоту, либо оксазолкарбоновые кислоты.
3. Предложен механизм образования оксазолкарбоновых кислот из α-ациламино-β-галоидоакриловых кислот и показано, что образование оксазолкарбоновых кислот из α-замещенных α-ациламино-β-галоидопропионовых кислот проходит через стадию образования 2-арил (или алкарил)-4-замещенных оксазолин-4-карбоновых кислот без предварительного перехода в соответствующие α-ациламино-β-галоидоакриловые кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
29.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова, Э. В. Беневоленская и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 834.
2. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 719.
3. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 452.
4. The Chemistry of Penicillin, N. Y., 1949, стр. 705.
5. The Chemistry of Penicillin, N. Y., 1949, стр. 707.
6. The Chemistry of Penicillin, N. Y., 1949, стр. 703.
7. The Chemistry of Penicillin, N. Y. 1949 стр. 825.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 11

И. Н. НАЗАРОВ, Л. Д. БЕРГЕЛЬСОН и В. И. ГУНАР

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 191. ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОТ ИЗ ТРЕТИЧНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

Недавно нами было показано, что цис-дибромвинилкарбинолы (I) легко дегидратируются и отщепляют бромистый водород, образуя неустойчивые 1-бромвинилацетилены (III). Последние при кипячении со щелочью дают α, β- или β, γ-непредельные кислоты [1]:

$$(RCH_2)_2C(OH)-\underset{(I)}{\overset{Br}{\overset{|}{C}}}=\overset{Br}{\overset{|}{C}}H \rightarrow RCH=C(CH_2R)-\underset{(II)}{\overset{Br}{\overset{|}{C}}}=\overset{Br}{\overset{|}{C}}H \xrightarrow{KOH}$$

$$\rightarrow \underset{(III)}{RCH=C(CH_2R)-C\equiv CBr} \xrightarrow[H_2O]{KOH} RCH=\underset{CH_2R}{\underset{|}{C}}-CH_2COOH \quad \text{или} \quad (RCH_2)_2C=CHCOOH$$

В настоящем сообщении описан препаративный метод получения непредельных кислот, основанный на указанных реакциях. С целью повышения выхода замещенных дибромбутадиенов (II) мы изучили реакцию дегидратации дибромвинилкарбинолов (I) под влиянием тепла и различных дегидратирующих агентов (бисульфат калия, фосфорный ангидрид, *p*-толуолсульфокислота, сернокислый магний, серная кислота и уксусный ангидрид). При отщеплении воды от дибромкарбинолов (I) без катализаторов (перегонка при 20—30 *мм*) реакция обычно не проходит до конца [1]. Кроме того, этот способ мало пригоден для высших дибромвинилкарбинолов, так как образующиеся диеновые дибромиды кипят высоко и в условиях реакции не отгоняются, а длительное пребывание их в сфере реакции приводит к осмолению. Значительным осмолением сопровождается также дегидратация цис-дибромвинилдиметилкарбинола под влиянием бисульфата калия или сернокислого магния. При нагревании цис-дибромвинилциклогексанола с серной кислотой в уксусном ангидриде наряду с дибромдиеном образуется значительное количество ацетата исходного спирта.

Оптимальные результаты были получены при кипячении дибромвинилкарбинолов в петролейном эфире (т. кип. 50—60°) с фосфорным ангидридом (в случае цис-дибромвинилдиметилкарбинола) или с *p*-толуолсульфокислотой (в случае цис-дибромвинилциклогексанола). Поскольку бромирование ацетиленовых спиртов проводится в среде петролейного эфира, дегидратация может быть осуществлена без выделения бромированных спиртов (I). Замещенные дибромбутадиены (II) и, в особенности, винилацетиленовые бромиды (III) неустойчивы и частично разлагаются и осмоляются при перегонке. Поэтому целесообразно проводить дальнейшие операции дегидробромирования и щелочного гидролиза в одной стадии без выделения бромпроизводных (II) и (III). С этой целью раствор,

полученный после дегидратации, нейтрализуют, отгоняют растворитель и кипятят остаток 30—40 час. с раствором едкого кали в водном метаноле. В этих условиях превращение ацетиленовых спиртов в непредельные кислоты в ряде случаев удается осуществить с удовлетворительным

Таблица

№ по пор.	Наименование и формула исходного спирта	Наименование и формула кислоты	Выход в %	Т. пл. S-бензилтиурониевой соли, в °С
1	Диметилэтинилкарбинол CH_3 $H_3C-C-C\equiv CH$ OH	β,β-Диметилакриловая кислота CH_3 $H_3C-C=CHCOOH$	55	152
2	Метилэтилэтинилкарбинол CH_3 $H_5C_2-C-C\equiv CH$ OH	Цис-3-метил-3-пентеновая кислота CH_3 $H_3CHC=CCH_2COOH$	34,5	121—122
3	1-Этинилциклопентанол $-C\equiv CH$ OH	Циклопентилиденуксусная кислота $=CHCOOH$	24	142,5—143,5
4	1-Этинилциклогексанол $-C\equiv CH$ OH	Δ^1-Циклогексенилуксусная кислота $-CH_2COOH$	41,5	138—139
5	3,7-Диметилоктинол-3 CH_3 CH_3 $CH_3-CH(CH_2)_3C-C\equiv CH$ OH	Дигидрогераниевая кислота CH_2 CH_2 $CH_3-CH(CH_2)_3-C=CHCOOH$	66	123—124
6	3,7,11-Триметилдодецинол-3 CH_3 CH_3 CH_3 $CH_3-CH(CH_2)_3-CH(CH_2)_3-C-C\equiv CH$ OH	γ-Оксигексагидрофарнезиловая кислота (выделена в виде лактона) CH_3 CH CH_3 $CH_3-CH(CH_2)_3-CH(CH_2)_2-CH-CHCH_2COOH$ OH	41	146—147,5

выходом (табл. 1)*. Константы всех полученных известных кислот удовлетворительно совпали с литературными данными. Кроме того, все они охарактеризованы в виде их S-бензилтиурониевых солей, ранее не описанных в литературе. Как видно из таблицы, диметилэтинилкарбинол, 1-этинилциклопентанол и 3,5-диметилоктин-1-ол-3 дают сопряженные α,β-непредельные кислоты, в то время как 1-этинилциклогексанол и метилэтилэтинилкарбинол превращаются в основном в β,γ-непредельные кислоты. Эти результаты находятся в согласии с данными Линстеда и его сотрудников [3, 4], согласно которым циклогексилиденуксусная и 2-метил-2-этилакриловая кислоты менее устойчивы, чем отвечающие им Δ^1-циклогексенилуксусная и 3-метил-3-пентеновая кислоты и при кипячении со щелочью переходят в последние.

Полученная нами S-бензилтиурониевая соль дигидрогераниевой кислоты (т. пл. 123—125°) отличается от препарата с т. пл. 149°, синтезированного недавно Джослином и Польгаром [5] конденсацией метилгептанона с бромуксусным эфиром по Реформатскому. В то же время ультра-

* Когда настоящая работа уже была подготовлена к печати, мы познакомились со статьей Жулиа и Сюрзюр [2], получивших диметилакриловую кислоту, с выходом 47%, действием едкого кали в метаноле на дигидропираниловый эфир дихлорвинилдиметилкарбинола.

фиолетовые спектры обеих кислот идентичны и свидетельствуют о сопряженном положении двойной связи. Окончательно строение полученной нами дигидрогераниевой кислоты доказано озонированием ее до 2-метилгептанона-6. По-видимому, наша кислота и кислота Джослина и Польгара представляют собой геометрические изомеры.

В случае 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3 основным продуктом реакции оказался лактон, которому на основании его химических и спектральных свойств следует приписать строение лактона γ-оксигексагидрофарнезиловой (4-окси-3,7,11-триметилдодекановой) кислоты (IV). Таким образом, равновесие между тетрагидрофарнезиловой кислотой (V) и ее β,γ-изомером (VI) в щелочной среде, очевидно сдвинуто в сторону несопряженной кислоты (VI).

$$\underset{(V)}{CH_3-CH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)(CH_2)_3C(CH_3)=CHCOOH} \rightleftarrows \underset{(VI)}{CH_3CH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)(CH_2)_2CH=C(CH_3)CH_2COOH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{(IV)}{CH_3-CH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)(CH_2)_2\underbrace{CH\,CH(CH_3)CH_2CO}_{O}}$$

γ-Оксигексагидрофарнезиловая кислота, которую в чистом виде выделить не удалось, так как ее соль при подкислении лактонизируется, охарактеризована в виде S-бензилтиурониевой соли.

β,β-Диметилакриловая кислота получена из диметилэтинилкарбинола также по видоизмененному способу через диметилхлорэтинилкарбинол и 1-хлор-2-изопропилацетилен

$$CH_3-C(CH_3)(OH)-C\equiv CH \xrightarrow{OH^-,\ Cl_2} CH_3-C(CH_3)(OH)-C\equiv CCl \rightarrow \left[CH_2=C(CH_3)-C\equiv CCl\right] \rightarrow$$

$$\xrightarrow{OH^-,\ 80-90^\circ} CH_3-C(CH_3)=CHCOOH.$$

85%

45%

Оба метода не отличаются по числу стадий, однако метод бромирования дает несколько более высокий выход.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение β,β-диметилакриловой кислоты: а) из диметилэтинилкарбинола. К раствору 21 *г* диметилэтинилкарбинола (т. кип. 102—104°; n_D^{20} 1,4210) в 150 *мл* петролейного эфира (т. кип. 50—60°) добавляли при перемешивании и освещении лампой в 200 W 41 *г* брома в 50 *мл* петролейного эфира с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 35° (~1,5 час.). Перемешивание продолжали еще 30 мин., после чего раствор промывали водой, гипосульфитом натрия, еще раз водой и сушили сернокислым магнием. На следующий день сушитель отфильтровывали, фильтрат переносили в трехгорлую колбу и при охлаждении водой и перемешивании добавляли небольшими порциями 40 *г* фосфорного ангидрида. Затем смесь при энергичном перемешивании постепенно нагревали на водяной бане до кипения и продолжали кипя-

чение в течение 1,5 час. Органический слой отделяли, промывали насыщенным раствором бикарбоната натрия и отгоняли в небольшом вакууме ~150 *мл* петролейного эфира. К остатку добавляли раствор 90 *г* едкого кали в 300 *мл* метанола и кипятили смесь в течение 30 час. Затем большую часть метанола отгоняли, добавляли 50 *мл* воды и извлекали нейтральные продукты эфиром. При осторожном подкислении водного слоя концентрированной соляной кислотой выпадали кристаллы β,β-диметилакриловой кислоты, которые отсасывали. Фильтрат экстрагировали эфиром, эфирный слой сушили сернокислым магнием, эфир отгоняли и остаток вместе с кристаллами перегоняли в вакууме. Получено 14,5 *г* β,β-диметилакриловой кислоты (выход 56%) с т. пл. 69—70° (из воды). Амид β,β-диметилакриловой кислоты плавится при 106—107° (из петролейного эфира). S-бензилтиурониевая соль плавится с разложением при 152° (из 50%-ного спирта). По литературным данным [6] β,β-диметилакриловая кислота имеет т. пл. 70°, амид — т. пл. 107—108°.

б) Из диметилхлорэтинилкарбинола. Раствор 10,5 *г* диметилхлорэтинилкарбинола [7] в 150 *мл* петролейного эфира кипятили 2 часа при перемешивании с 15 *г* фосфорного ангидрида. Жидкий слой сливали с образовавшегося сиропа, петролейный эфир отгоняли в вакууме, к остатку добавляли раствор метилата натрия (6 *г* натрия в 150 *мл* метанола) и кипятили смесь 30 час. Затем добавляли раствор 10 *г* едкого кали в 50 *мл* воды, кипятили еще 12 час., отгоняли метанол, экстрагировали эфиром, водный слой подкисляли концентрированной соляной кислотой и экстрагировали эфиром. Эфирный слой сушили сернокислым натрием, эфир отгоняли и остаток перегоняли в вакууме. Получено 3,6 *г* β,β-диметилакриловой кислоты (выход ~45%) с т. пл. 69—70° (из воды).

Получение цис-дибромвинилметилэтилкарбинола. К раствору 60 *г* метилэтилэтинилкарбинола (т. кип. 118—122°; n_D^{20}1,4226) в 100 *мл* петролейного эфира (т. кип. 35—50°) добавляли при перемешивании и освещении лампой в 200 W раствор 100 *г* брома в 100 *мл* петролейного эфира с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 35—40° (3 часа). Перемешивание продолжали еще 30 мин. Смесь промывали раствором гипосульфита натрия, затем водой, сушили сернокислым магнием и перегоняли в вакууме. После двукратной разгонки получено 106,5 *г* цис-дибромвинилметилэтилкарбинола (выход 77%); т. кип. 68—69° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,5388; d_4^{20}1, 741; найдено *MR* 46,61; вычислено *MR* 46,39

Найдено %: C 27,94; 28,00; H 3,90; 3,86; Br 61,91; 61,69
$C_6H_{10}OBr_2$. Вычислено %: C 27,93; H 3,95; Br 61,94

Получение 3-метил-3-пентеновой кислоты. а) Из цисдибромвинилметилэтилкарбинола. 60 *г* цис-дибромвинилметилэтилкарбинола добавляли по каплям к 30 *г* фосфорного ангидрида, помещенного в колбу Кляйзена, соединенную с холодильником. Во время добавления карбинола в приборе поддерживался вакуум 20 *мм*. Через несколько минут начинается экзотермическая реакция, которую заканчивали нагреванием смеси в вакууме (8 *мм*) при температуре 80—90°. При этом перегонялся 1,2-дибром-3-метилпентадиен-1,3 с т. кип. 55—59° (8 *мм*); n_D^{25} 1,5669; выход 46,6 *г* (83%). При стоянии на воздухе быстро темнеет.

24 *г* полученного диена добавляли к раствору метилата натрия, приготовленного из 6 *г* натрия и 350 *мл* метилового спирта. Немедленно выпадал осадок бромистого натрия. Смесь кипятили 20 час., добавляли 75 *мл* воды и кипятили еще 10 час. Большую часть метанола отгоняли, остаток экстрагировали эфиром, водный слой подкисляли концентрированной соляной кислотой (при охлаждении ледяной водой) и экстрагировали эфиром. Из эфирной вытяжки после сушки сернокислым магнием и перегонки получали цис-3-метил-3-пентеновую кислоту, содержащую, судя по

показателю преломления, немного 2-метил-2-этилакриловой кислоты: выход 8,8 *г* (77%); т. кип. 98—102° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4444; d_4^{20} 0,976. После трех перекристаллизаций из петролейного эфира при охлаждении твердой углекислотой в ацетоне из этого препарата было выделено 6,3 *г* чистой цис-3-метил-3-пентеновой кислоты с т. пл. 1°.

S-бензилтиурониевая соль имела после перекристаллизации из 50%-ного спирта т. пл. 121—122°

Найдено %: N 9,91; 9,98
$C_{14}H_{20}O_2N_2S$. Вычислено %: N 10,0

По литературным данным [8] 3-метил-3-пентеновая кислота имеет т. кип. 94—97° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4430; d_4^{20} 0,9762.

б) Из метилэтилэтинилкарбинола. В условиях синтеза β,β-диметилакриловой кислоты из 14 *г* метилэтилэтинилкарбинола получают 5,6 *г* 3-метил-3-пентеновой кислоты (выход 34,5%); т. кип. 95—99° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4451; S-бензилтиурониевая соль имеет т. пл. 120—124°.

Получение циклопентилиденуксусной кислоты. а) К раствору 12,5 г 1-этинилциклопентанола в 150 *мл* петролейного эфира (т. кип. 40—50°) добавляли при освещении 200 W лампой и перемешивании раствор 19 г брома в 100 *мл* петролейного эфира (температура реакционной смеси за счет теплоты реакции и излучения поддерживалась при 35°). По окончанию бромирования (через 2 часа) смесь промывали гипосульфитом натрия и водой, сушили сернокислым магнием и отгоняли растворитель в вакууме. Остаток растворяли в 200 *мл* бензола, добавляли 1,5 *г* *p*-толуолсульфокислоты и кипятили с отгонкой азеотропной смеси воды и бензола. Когда отгон становился прозрачным (через 2 часа 30 мин.) к охлажденной смеси добавляли раствор метилата натрия (10 *г* натрия в 200 *мл* метилового спирта), кипятили смесь 15 час., добавляли 50 *мл* воды и снова кипятили 10 час. Затем большую часть метанола отгоняли, к остатку добавляли 50 *мл* воды и нейтральные продукты экстрагировали эфиром. Водный слой подкисляли концентрированной соляной кислотой, экстрагировали эфиром; эфирный слой сушили сернокислым магнием и перегоняли. Получено 3,7 *г* циклопентилиденуксусной кислоты (выход 24%) с т. кип. 130—140° (5 *мм*), которая кристаллизуется в приемнике. После одной перекристаллизации из 5%-ного водного метанола кислота имела т. пл. 50—52°. По литературным данным т. пл. 51—52° [9].

S-бензилтиурониевая соль циклопентилиденуксусной кислоты плавится при 142° (из 60%-ного спирта)

Найдено %: N 9,57; 9,54
$C_{15}H_{20}O_2N_2S$. Вычислено %: N 9,59

Из эфирного экстракта щелочного раствора выделено ~11 *г* неперегоняющихся нейтральных бромсодержащих продуктов с резким запахом.

б) В условиях предыдущего опыта, но при проведении дегидратации в течение 1 часа в кипящем бензоле (с азеотропной отгонкой), в присутствии 3 *г* сернокислого магния из 12,5 *г* 1-этинилциклопентанола получено 0,7 *г* циклопентилиденуксусной кислоты с т. пл. 51—52° (из 5%-ного водного метанола).

Получение циклогексенилуксусной кислоты. 12,4 *г* 1-этинилциклогексанола в 100 *мл* петролейного эфира (т. кип. 50—60°) бромировали при освещении, как указано выше. После промывания гипосульфитом натрия и сушки сернокислым магнием к раствору добавляли 1 *г* *p*-толуолсульфокислоты и смесь кипятили 2 часа. Большую часть петролейного эфира отгоняли в вакууме и к остатку добавляли раствор 16 *г* едкого кали в 150 *мл* метилового спирта. Смесь кипятили в течение 30 час, метанол отгоняли, к остатку добавляли 75 *мл* воды и экстрагировали эфиром. Водный слой подкисляли концентрированной соляной кислотой и на следующее утро

тфильтровывали 5,8 г смеси циклогексенилуксусной и циклогексилиден-ксусной кислот (выход 42%) с т. пл. 30—36°. После трехкратной ерекристаллизации из 5%-ного водного метанола получено 4,9 г Δ'-цик-погексенилуксусной кислоты с т. пл. 37—38°.

S-бензилтиурониевая соль плавится при 138—139° (из 50%-ного пирта)

Найдено %: N 9,04; 8,99
$C_{16}H_{22}O_2N_2S$. Вычислено %: N 9,12

Io литературным данным циклогексенилуксусная кислота плавится при 6—38° [4].

Маточные растворы объединяли и упаривали до 10 *мл*. При стоянии в холодильнике из этого раствора выпадает 0.57 г циклогексилиденуксус-ной кислоты, которая после двукратной перекристаллизации из 5%-ного водного метанола плавилась при 89—91°.

S-бензилтиурониевая соль имеет т. пл. 162—163° (из 50%-ного спирта).

Найдено %: N 9,59; 9,46
$C_{16}H_{22}O_2N_2S$. Вычислено %: N 9,12

В тех же условиях, но при дегидратации под влиянием 15 г фосфорного нгидрида, в петролейном эфире при 50—60° (перемешивание 1,5 часа) із 12,4 г этинилциклогексанола получено 4,6 г смеси циклогексенилук-усной и циклогексилиденуксусной кислот.

Получение дигидрогераниевой кислоты. 21 г 3,7-диметилоктин-1-ола-3; . кип. 70—73° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4390 [10] и 0,3 г перекиси бензоила рас-воряли в 200 *мл* петролейного эфира (т. кип. 50—60°). При энергичном перемешивании добавляли раствор 22,5 г брома в 100 *мл* петролейного фира с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не пре-ышала 35—40° (2 часа 30 мин.). Смесь промывали насыщенным рас-вором гипосульфита натрия и водой, встряхивали 15 мин. с безводным ернокислым магнием, добавляли порциями 30 г фосфорного ангидрида и кипятили при перемешивании 3 часа. При охлаждении добавляли по кап-ям 200 *мл* воды, органический слой упаривали в вакууме до объема 50 *мл* добавляли раствор метилата натрия, приготовленный из 8 г натрия 250 *мл* метанола. Немедленно выпадал осадок бромистого натрия. Смесь кипятили 32 часа, добавляли 100 *мл* 10%-ного раствора едкого натра в етаноле, кипятили еще 8 час. и отгоняли большую часть метилового пирта. К остатку добавляли 250 *мл* воды, и нейтральные продукты экст-рагировали эфиром. Водный слой подкисляли концентрированной соля-юй кислотой, экстрагировали эфиром; эфирный слой сушили сернокис-ым магнием и разгоняли. Получено 15,8 г дигидрогераниевой кислоты выход 66%); т. кип. 108—112° (2,5 *мм*); n_D^{18} 1,4542; d_4^{18} 0,931; найдено MR 49,50; вычислено MR 49,45; λ_{max} 217 *мμ*; log ε 3,603* (в гептане)

Найдено %: C 70,39; 70,57; H 10,79 10,71
$C_{10}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 70,54; H 10,64

S-бензилтиурониевая соль дигидрогераниевой кислоты плавилась ри 123—124° (из водного спирта)

Найдено %: N 8,22; 8,47
$C_{18}H_{48}O_2N_2S$. Вычислено %: N 8,33

Озонирование дигидрогераниевой кислоты. Через раствор 4 г дигидро-ераниевой кислоты в 40 *мл* сухого хлороформа пропускали в течение час. озонированный кислород (содержание озона 6%), добавляли 40 *мл* %-ной перекиси водорода и кипятили смесь при перемешивании 12 час. Хлороформный слой отделяли, промывали раствором соды, водой и ушили сернокислым магнием. После отгонки хлороформа получено 2,6 г

* УФ-спектр снят Н. Зарахани.

2-метилгептанона-6 с т. кип. 165—169°; n_D^{20} 1,4139. Семикарбазон 2-метилгептанона-6 плавился при 152—154° [11] и не дал депрессии температуры плавления с известным образцом.

Получение лактона γ-оксигексагидрофарнезиловой кислоты. К раствору 15 *г* 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3 с т. кип. 97—99° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4487 [12] в 100 *мл* петролейного эфира (т. кип. 50—60°) добавляли при освещении кварцевой лампой раствор 11,5 *г* брома в 50 *мл* петролейного эфира с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 35° (~2 час.). Раствор промывали гипосульфитом, сушили сернокислым магнием, добавляли 0,5 *г* *p*-толуолсульфокислоты и кипятили 1 час. После нейтрализации содой растворитель отгоняли в вакууме, к остатку добавляли раствор 50 *г* едкого кали в 200 *мл* спирта и кипятили смесь 40 час. Спирт отгоняли, добавляли 100 *мл* воды и нейтральные продукты экстрагировали эфиром. Водный слой осторожно подкисляли концентрированной соляной кислотой и экстрагировали эфиром. Эфирную вытяжку промывали водой, сушили сернокислым магнием, эфир отгоняли и остаток разгоняли в вакууме на две фракции: нейтральную с т. кип. 103—108° (0,2 *мм*); n_D^{18} 1,4530; выход 6,6 *г* и кислую с т. кип. 130—142° (0,2 *мм*); n_D^{18} 4632; выход 2,0 *г*. Из нейтральной фракции вторичной разгонкой получено 6,2 *г* чистого лактона γ-оксигексагидрофарнезиловой кислоты с т. кип. 87—88,5° (0,03 *мм*); n_D^{18} 1,4524; d_4^{18} 0,925. В ИК-спектре* имеется полоса при 5,67 μ (1758 $см^{-1}$), характерная для γ-лактонов [13—15].

Найдено %: C 75,31; 75,38; H 11,85
$C_{15}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 74,93; H 11,74

Кислая фракция дала смесь S-бензилтиурониевых солей с т. пл. 136—142°, которую не удалось разделить кристаллизацией из водного метанола.

0,5 *г* лактона γ-оксигексагидрофарнезиловой кислоты растворяли в 5%-ном водном NaOH, раствор доводили разбавленной соляной кислотой до слабо-щелочной реакции (по фенолфталеину). При добавлении S-бензилтиуронийхлорида выпадала S-бензилтиурониевая соль γ-окситетрагидрофарнезиловой кислоты с т. пл. 146—147,5° (на водного спирта).

Найдено %: N 6,01; 6,07
$C_{26}H_{40}O_2N_2S$. Вычислено %: N 6,31

ВЫВОДЫ

Разработан метод превращения третичных ацетиленовых спиртов в непредельные кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и Л. Д. Бергельсон, Ж. общ. химии (в печати).
2. C. Julia, J. M. Surzur, Bull. Soc. chim. France 1956, 1620.
3. G. A. R. Kon, R. P. Linstead, J. M. Whright, J. Chem. Soc. 1934, 602.
4. R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1927, 355, 362.
5. P. C. Jocelyn, N. Polgar, J. Chem. Soc. 1953, 132.
6. F. De Laet, Bull. Soc. chim. Belg. 38, 163 (1929); Chem. Abstrs. 23, 4443 (1929).
7. F. Straus, L. Kollek, W. Heyn. Ber. 63, 1868 (1930).
8. R. B. Wagner, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3214 (1946).
9. G. A. Kon, R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 127, 621 (1925).
10. J. R. Naves, P. Ardizio, Helv. chim. acta 31, 1240 (1948).
11. O. Wallach, Ann. chimie 408, 185 (1915). P. Karrer, K. S. Jap, Helv. chim. acta 23, 581 (1940).
12. F. G. Fischer, K. Löwenberg, Ann. chimie 475, 183 (1929).
13. S. Rasmussen, R. R. Brattain, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1073 (1949).
14. G. S. Skinner, R. de V. Rubber, J. Amer. Chem. Soc. 73, 3321 (1951).
15. E. E. Van Tamelen, M. Shanna, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2315 (1954).

* ИК-спектр снят Б. В. Лопатиным.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 11

КРИШНА БАГАДУР и С. РАНГАНАЯКИ

ПРЕВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Во всем мире и во все времена ученые и мудрецы старались проникнуть в тайны происхождения жизни на земле. Недавно состоявшийся Международный симпозиум о происхождении жизни на земле [1] выявил взгляды различных ученых по этому вопросу; их можно свести к тому, что жизнь, или протоплазма, образовалась в результате медленного процесса превращений материи, происходившего на поверхности земли.

Простейшие органические и неорганические вещества соединялись и образовывали аминокислоты, которые при дальнейшей конденсации образовывали пептиды и протеины. Адениловая и нуклеиновые кислоты синтезировались независимо друг от друга, а сочетание протеинов, нуклеиновых кислот и адениловой кислоты приобрело способность к удваиванию. Эта система обладала свойством самовыделения энергии. Постепенно эта система эволюционировала до предварительной протоплазмы. Предварительная протоплазма была чувствительна к изменениям окружающей среды, а вызванные стимулированные таким образом изменения удваивались в последующих дупликатах. Изучались физические силы, способствующие образованию биохимически важных соединений. Так, Миллер [2] сообщил, что если пропускать электрический разряд через смесь метана, водорода, аммиака и водяного пара, то синтезируются некоторые аминокислоты. Исследование влияния света на образование аминокислот показывает, что если стерилизованная смесь параформальдегида, нитрата калия и воды в присутствии хлорного железа в качестве катализатора подвергается воздействию света, то в смеси синтезируется несколько аминокислот [3]. Образование этих аминокислот обязательно связано с образованием свободных радикалов. Был предложен следующий механизм реакции их образования [4]

$$CH_2O + OH_2 \rightleftarrows CH_3OH + HCOOH$$

$$CH_2O + HCOOH \rightleftarrows OHCH_2COOH$$

$$OHCH_2COOH \rightleftarrows CHOCOOH + 2H$$

$$CHOCOOH + NH_3 \rightleftarrows NH = CHCOOH + OH_2$$

$$NH : CHCOOH + 2H \rightleftarrows NH_2CH_2COOH \text{ (глицин)}$$

$$NH : CHCOOH + CH_2O \rightleftarrows CHOCH(NH_2)COOH$$

$$CHOCH(NH_2)COOH + 2H \rightleftarrows OHCH_2CH(NH_2)COOH \text{ (серин)}$$

Концентрация ионов водорода облученного раствора оказывает громадное влияние на природу синтезированной аминокислоты; а аминокислоты, синтезированные в смеси, подвергаются фотолизу; они изменяются в зависимости от периода экспозиции [5]. Подробный механизм фотосинтеза природных аминокислот описан в нашей работе [6]. В стерилизованной смеси параформальдегида, воды и коллоидной окиси молибдена под воздействием электрического света от лампы в 500 W происходит образование аланина и глицина одновременно с образованием небольшого количества валина, гистидина, глутаминовой кислоты и орнитина [7]

Это интересное наблюдение было подтверждено профессором Миланского Университета Л. Сантамариа. В этом синтезе аминокислот в смеси, свободной от фиксированного азота, азот аминокислот фиксируется из атмосферы. Углеродные соединения под воздействием света подвергаются окислению, а свободные радикалы, образованные в смеси, соединяются с азотом аминокислот. Кроме того, наблюдалось и было доложено, что фиксация азота при облучении водного раствора двуокиси углерода происходит в присутствии коллоидной окиси молибдена в качестве катализатора [8]. Смесь 400 *мл* вторично дистиллированной воды и 20 *мл* коллоидной окиси молибдена помещалась в коническую колбу объемом 500 *мл*; смесь стерилизовалась при давлении 1,0546 *кг/см²* (15 lbs.) в течение 30 мин., затем выдерживалась при температуре 30° в течение 24 час., снова стерилизовалась, как описано выше. Аналогичная смесь приготавливалась также и выдерживалась в темноте. После стерилизации колбы помещались в закрытую камеру в атмосферу двуокиси углерода на 24 часа. Одну из колб покрывали толстой черной материей, а затем оба упомянутых раствора выставлялись на электрический свет от лампы в 500 W на срок в 1 месяц. Смесь, которая находилась в непокрытой колбе, указала на образование аланина и глицина, а в защищенной от света колбе не обнаружено каких-либо аминокислот. В описанном опыте двуокись углерода, находящаяся в смеси, после облучения образует органические соединения, которые при дальнейшей экспозиции показали рост свободных радикалов, способных соединяться с атмосферным азотом. Опыты по фотосинтезу аминокислот показывают, что образование аминокислот происходит в водной смеси, содержащей углеродные соединения или растворенную двуокись углерода и азот, необходимый для образования аминокислот, который может быть не только связанным азотом, находящимся в смеси, но также и атмосферным азотом. Синтезированные таким образом аминокислоты могут подвергаться воздействию бактерий, но когда на Земле отсутствовала жизнь, эти соединения оставались на поверхности земли в течение длительного времени и имели возможность к дальнейшим сочетаниям. Для образования пептидных связей нужна энергия, необходимая для образования дипептидов, которая приведена в табл. 1.

Таблица 1

Свободная энергия, необходимая для образования пептидных связей

Реагирующее вещество	Продукты реакции помимо воды	F° 298 в *кал*
Аланинглицин	Аланилглицин	3730
Глицинглицин	Глицилглицин	3230
Лейцинглицин	Лейцилглицин	2960

Таким образом, для образования пептидной связи требуется приблизительно от 3 до 4 тыс. кал. энергии. Учитывая необходимость получения энергии для образования пептидных связей, Фокс [10] исследовал термические пути синтеза пептидов. Он сообщил о возможности образования некоторых пептидов путем нагревания аминокислот в интервале температур от 180 до 200°. Был открыт более простой процесс для синтеза. Было замечено, что если смесь аминокислот, воды и, например, углеводов поместить на солнечный свет в кварцевой колбе, то при этом синтезируется ряд пептидов [11]. Приготавливался раствор 0,1% глицина и 2% сахарозы, и 100 *мл* каждого раствора переводилось в 250 *мл* колбы Сигкаля (Sigcol), а также в одну 250-*мл* кварцевую колбу. Эти колбы стерилизовались. Одна из колб Сигкаля покрывалась толстой черной материей, и все три раствора выставлялись на солнечный свет ежедневно на 7 час. в течение 30 дней. Растворы колб анализировались на содержание пептидов хроматографическим методом и биуретовой реакцией. Установленные в растворе пептиды приводятся в табл. 2.

При этом синтезе пептидов энергия, необходимая для образования пептидных связей, частично берется от облучения фотонами. Энергия уль-

рафиолетового спектра, которая проникает только в кварцевые колбы, одействует синтезу пептидных связей.

Образование пептидных связей в водных растворах глицина наблюдал акже Гурвич в своих опытах автосинтеза «энзимоидов». Он сообщил, то в присутствии подходящей матрицы от энзима «энзимоиды» синтези-уются после облучения разбавленного раствора глицина [12]. У этих энзимоидов» имеются пептидные связи, а образование этих пептидов роизошло вследствие облучения. Таким образом, становится ясным, что аже в настоящих физико-химических условиях земли могут происхо-ить фотосинтетические образования минокислот и пептидов. Этот син-ез, если его продолжать, может лег-о привести к образованию пептид-ых комплексов с большим молеку-ярным весом, а также протеинов. Он может оказаться одним из про-ессов, в соответствии с которым в обиологическую эру земли синтези-овались аминокислоты и протеины.

Таблица 2

Фотосинтез пептидов в растворе глицина в присутствии сахарозы

Сосуд	Обнаруженные в растворе пептиды
Защищенная от света колба Сигколя	—
Незащищенная от света колба Сигколя	Глицилаланин
Кварцевая колба	Глицилаланин, глицилнорлейцин, глицилглицин

Аминокислоты—пептидная смесь, интезированная в присутствии аде-иловой кислоты, нуклеиновой кис-оты и различных других углерод-ых соединений, полученных фото-интезом простых материалов или атериалов разложения или последующими реациями уже синтезирован-ых соединений вместе с различными неорганическими соединениями, бразовали смесь, которая действовала как субстрат для бесконечного оличества типов реакций, производящих гораздо больше соединений с азличными молекулярными весами. Однако из многочисленного ряда бразованных таким образом соединений остались только такие соеди-ения, которые были устойчивыми при физико-химических условиях зем-и в период их синтеза; они-то сохранились и привели к последующим еакциям.

Жизнь, как мы ее понимаем, в настоящее время имеет свойство умно-каться, имея свою систему освобождения энергии и способность приме-яться к окружающей среде. Из всего этого в последнее время внимание осредотачивалось на свойстве размножения. Роль облучения в процессе азмножения была исследована на автосинтезе энзимоидов. Было отме-ено, что в этих экспериментах, когда раствор глицина облучался мито-енетической радиацией [13] в присутствии матрицы от энзима, то синте-ировались энзимоиды. Спектральный состав последних совпадает со пектром, получающимся в результате энзимотической реакции энзи-ов. Эти опыты показывают, что если смесь содержит ингрaдиенты, не-бходимые для образования молекулярной структуры, обладающей тем е составом митогенетического спектра, как и структура, полученная утем размножения матрицы, а затем активированная необходимой до-ой облучения, то синтезируются дупликаты матриц. Экспериментально оказано, что, несмотря на то, что энзимоиды обладают такой же хими-еской активностью, как и матрицы энзима, они химически отличаются от нзимов, которые вызывают их образование. Несмотря на возможность уществования некоторых молекулярных структур с одним и тем же итогенетическим составом, будет синтезироваться только та структура, бразование которой наиболее вероятно в зависимости от составляющих, рисутствующих в облученной смеси и от физико-химических условий зо-ы размножения. Это поясняет существование только небольшого коли-ества изомеров с различными встречающимися в природе органическими оединениями, для которых теоретически возможны многочисленные

изомеры. Например из 512 возможных изомеров стероида [14] мы обнаружили только изомеры холестана и копростана, существующие в природе. Подобно этому из ряда аминокислот только немногие из них являются природными аминокислотами.

Было отмечено, что некоторые молекулы протеина реагируют с митогенетическими облучениями и становятся радионтами [15]. Наведенная, таким образом, радиация обладает следующими важными свойствами: вторичное облучение начинается от облученной части и проходит через жидкую среду на расстояние в несколько сантиметров, с измеряемой скоростью в несколько метров в секунду; радиация является резонантной, т. е. субстрат реагирует в основном на тех длинах волн, которые он имитирует при энзиматическом разложении.

Облучение смеси, как это описано выше, превратит ее в динамическую смесь, в которой многочисленные соединения с различной молекулярной структурой будут непрерывно изменяться в другие структуры, обладающие почти что одинаковым уровнем энергии. Если в этой смеси синтезируются две подобные молекулярные структуры A и B, которые реагируют таким образом, что A остается неизменной, а B распадается на различные молекулы, то эта система будет действовать как комплекс субстрат-энзим и будет имитироваться величина λ [15, 16]. Эта радиация вызовет образование таких соединений в смеси, которые будут способны имитировать λ. Таким образом, синтезировались разнообразные молекулярные структуры; из них оставались наиболее устойчивые, а неустойчивые разлагались. Эти соединения в сочетании с адениловой кислотой действовали более эффективно, так как у них была система освобождения энергии и они не очень зависели от внешнего источника облучения. Внешние физико-химические изменения воздействовали на структуру этих молекулярных систем, сильные изменения разрушали их, а незначительные — порождали только небольшие изменения в молекулярной структуре. Эти изменения передавались последующим производным, из которых сохранялись только стабильные структуры, приспособленные к химическим превращениям молекул. Таким образом образовалась система, способная к уменьшению, имеющая систему освобождения энергии и обладающая свойством приспосабливаться к среде: она играла роль первичной протоплазмы, которая постепенно развивалась до современной формы жизни. Этот механизм возникновения жизни не только указывает на то, что физико-химические условия, вызывающие возникновение жизни на Земле, даже в настоящее время существуют на Земле, но также показывает, что реакции, которые привели к возникновению жизни, происходят и в настоящее время. Кроме того, это объясняет, что даже на других планетах, с другими физико-химическими условиями, образуются также системы, которые будут в равновесии с химико-физическими условиями планеты и будут способны к умножению. Эти системы будут иметь свою систему освобождения энергии, реагировать на окружающую среду и смогут приспосабливаться к небольшим физико-химическим изменениям окружающей среды и затем постепенно перейдут в высшую форму жизни.

ВЫВОДЫ

1. Проведены опыты по фотосинтезу аминокислот в водной среде из двуокиси углерода и азота воздуха в присутствии кислородной окиси молибдена и простейших пептидов из водного раствора глицина и сахарида.

2. Высказаны предположения о фотосинтетическом образовании аминокислот, пептидов и белков и дальнейшей их эволюции.

Химическое отделение
Алахабадского университета
Индия

Поступило
8.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Международный симпозиум «О происхождении жизни на земле», состоявшийся в Москве в августе 1957 г.
2. L. Miller, Ann. N. Y. Acad. Sci. 69, 2, 260—275 (1957).
3. K. Bahadur, Nature 173, 1441 (1954).
4. K. Bahadur, S. Ranganayaki, Compt. rend. 240, 246 (1955).
5. K. Bahadur, S. Ranganayaki, Proc. Natl. Acad. Sci., India 23, A. I, 21—24 (1954).
6. Сб. докладов на международном симпозиуме, Изд. АН СССР, 1957, стр. 90.
7. K. Bahadur, S. Ranganayaki, L. Santamaria, Report International Symposium on Origin of Life on the Earth (1957).
8. К. Багадур, С. Ранганаяки, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 754.
9. H. M. Huffman, J. Phys. Chem. 46, 885 (1942).
10. S. W. Fox, et al., Ann. N. Y. Acad. Sci., 69, 2, 328 (1957).
11. K. Bahadur, S. Ranganayaki, Paper communicated for the symposium on Biochemical Origins' held at San Franciscow, U. S. A. in April (1958).
12. A. Gurwitsch, Enzymologia 12, 20, 11, 139 (1947).
13. O. Rahn, Invisible Radiations of Organisms, Protoplasma Monographien, 9, Verlag Von Gebruder Borntraeger, Berlin, 1936.
14. H. Gilman, Organic Chemistry, 2nd ed., John Wiley und Sons, Inc. London, 1944, стр. 1367.
15. A. Gurwitsch, I Internat. Congress of Electro-Radio Biology Venice, 1934.
16. A. M. Karpass, M. N. Lanschina, Biochem.-Z. 215, 337 (1929).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 11

А. Д. ПЕТРОВ и В. М. ВДОВИН

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА α-ЦИАНИЗОПРОПОКСИСИЛАНОВ И α-ЦИАНИЗОПРОПОКСИХЛОРСИЛАНОВ

СООБЩЕНИЕ 2

Впервые синтез кремнеорганических соединений с α-цианизопропокси-группами у атома Si осуществлен Фриш и Вольф [1] и независимо от них Ганом [2]. Первые из названных авторов нашли также, что $(CH_3)_3SiOC(CH_3)_2CN$ гидролизуется с трудом, по-видимому вследствие разветвленности радикала. Нами в предыдущем сообщении [3] было показано, что синтез подобных соединений с несколькими α-цианизопропокси-группами у кремния проходит легко и с высокими выходами даже в случае $[NCC(CH_3)O]_4Si$, в то время как синтез $[t\text{-}C_4H_9O]_4Si$ требует жестких условий реакции [4]. В настоящем исследовании мы изучали: 1) влияние строения алкил-(арил)хлорсиланов на выход их моно-, ди- и три-α-цианизопропокси производных в условиях недостаточного количества ацетоциангидрина при комнатной температуре; 2) отношение различных цианизопропоксисиланов к гидролизующим агентам в присутствии и в отсутствие пиридина; 3) отношение диалкил-α-цианизопропоксихлорсиланов к реагенту Гриньяра.

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, исследованные алкил-(арил)галоидсиланы можно разделить на три группы. К первой группе относятся CH_3SiHCl_2 и CH_3SiHCl_2, дающие только полностью замещенные производные. Это свойство, очевидно, не является общим для алкилдихлорсиланов, так как уже в случае $n\text{-}C_3H_7SiHCl_2$ нам удалось выделить $(n\text{-}C_3H_7)ClHSi[OC(CH_3)_2CN]$; по-видимому здесь сказалось

Таблица 1

Влияние радикалов, стоящих у кремния, на замещающую способность ацетонциангидрина

№ по пор.	Формула кремнехлорида, взятого в реакцию с ацетонциангидрином	Отношение хлорида к спирту в молях	Выход в %	
			однозамещенного продукта	дизамещенного продукта
1	CH_3SiHCl_2	3 : 1	0	64
2	$C_2H_5SiHCl_2$	3 : 1	0	50,5
3	$(CH_3)_2SiCl_2$	3 : 1	56,2	30
4	$(C_2H_5)_2SiCl_2$	3 : 1	68,3	15,3
5	$C_2H_5SiCl_3$	3 : 1	55,6	11,8
6	$(ClH_2C)CH_3SiCl_2$	5 : 2	44,0	39,4
7	$C_6H_5SiCl_3$	3 : 1	82,2	0
8	$p\text{-}ClC_6H_4SiCl_3$	2 : 1	93,9	0

влияние известного пространственного затруднения н.пропильного радикала. Любопытно, что свойство CH_3SiHCl_2 давать полностью замещенные производные характерно для этого соединения и в менее благоприятных условиях; так, при увеличении соотношения хлорида к ацетонциангидрину до 4 : 1, большом разбавлении бензолом и температуре —10°

также было выделено только дизамещенное производное. Ко второй группе принадлежат алкил- и диалкилдихлорсиланы № 3—6 (табл. 1), дающие моно- и дизамещенные производные. Наконец, как видно из табл. 1, наличие фенильного радикала у атома кремния приводит к получению только монозамещенных.

При изучении гидролиза выявилось резкое отличие в поведении алкил-(арил)-α-цианизопропоксисиланов от диалкил-α-цианпропоксихлорсиланов. Первые довольно стойки к гидролизу (см. № 1—11 в табл. 2),

Таблица 2

Отношение к гидролизу алкил- или арил-α-цианизопропоксисиланов

№ по пор.	Формула вещества	Время контакта в часах	Степень гидролиза в %	Условия реакции: перемешивание вещества с избытком гидролизующего агента при температуре 20 ± 2°
1*	$(CH_3)_3SiOC(CH_3)_2CN$	8	0	H_2O
2*	То же	8	60	5% HCl
3*	» »	16	45	5% NaOH
4	$(C_2H_5)_2Si[OC(CH_3)_2CN]_2$	8	0	H_2O
5	$(CH_3)C_6H_5Si[OC(CH_3)_2CN]_2$	18	0	H_2O
6	$(CH_3)Si[OC(CH_3)_2CN]_3$	8	0	H_2O
7	То же	8	74,5	5% HCl
8	» »	300	0	Хранение на воздухе со значительным содержанием HCl и влаги (50%)
9	$(C_6H_5)Si[OC(CH_3)_2CN]_3$	300	0	В условиях опыта № 8 в насыщенном растворе бензола
10	То же	9 месяцев	0	В условиях опыта № 8
11	$(CH_3)_2ClSiOC(CH_3)_2CN$	0,2	100	H_2O
12	То же	0,2	Более 80	С 1 г-эквивалентом H_2O при −15°
13	$(C_2H_5)_2Si[OC(CH_3)_2CN]Cl$	0,2	100	

* Опыты № 1—3 проведены Фриш [1]. Интересно, что в условиях опыта № 1, $(CH_3)_3Si(OC_2H_5)$ гидролизуется более чем на 60%.

причем даже $CH_3Si[OC(CH_3)_2CN]_3$, имеющий три эфирные группы, не изменялся в контакте с водой и хранении во влажной атмосфере со значительным количеством HCl. Соединения второго типа — $R_2SiCl[OC(CH_3)_2CN]$, где R — CH_3; C_2H_5, практически моментально гидролизовались водой, как по $\rangle Si—Cl$ связи, так и по $\rangle Si—O$ связи по уравнению

$$R_2[NC(CH_3)_2CO]SiCl + 2H_2O \rightarrow HCl + HOC(CH_3)_2CN + R_2Si(OH)_2 \rightarrow [R_2SiO]_n + H_2O.$$

Нам удалось найти условия, при которых гидролиз проходил только по Si—Cl-связи, а именно недостаточное количество воды в бензольном растворе пиридина

$$2R_2SiCl[OC(CH_3)_2CN] + 2C_5H_5N + 2H_2O \rightarrow 2HCl \cdot C_5H_5N +$$
$$+ 2R_2Si(OH)[OC(CH_3)_2CN] \rightarrow R_2[NCC(CH_3)_2O]SiOSi[OC(CH_3)_2CN]R_2.$$

В качестве побочного продукта в этих синтезах получались $R_2Si[OC(CH_3)_2CN]_2$, вероятнее всего по реакции между исходным монохлоридом и ацетонциангидрином, полученным в результате частичного гидролиза этого монохлорида по $\rangle Si—OC(CH_3)_2CN$-группе.

Полученный нами $[(C_2H_5)_2SiOC(CH_3)_2CN]_2O$ оказался идентичным с побочным продуктом, полученным при синтезе $(C_2H_5)_2Si[OC(CH_3)_2CN]_2$ [3]. Таким образом очевидно, что в случае этого синтеза имела место побочная реакция образования дисилоксана. Этой же реакцией можно

№ по пор.	Формула вещества	Выход в %	Т. кип. в °C (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR	
						найдено	вычислено
1	$(CH_3)_2ClSi—O—C(CH_3)_2CN$	56,2	82 (25)	1,4166	1,0052	44,41	44,32
2	$(CH_3)_2C_2H_5SiOC(CH_3)_2CN$	28.4	169,5 (746)	1,4110	0,8641	49.25	49.22
3	$H(C_2H_5)Si[OC(CH_3)_2CN]_2$	64	92,5—93 (3)	1,4210	0,9653	59,25	59.28
4	$(C_2H_5)_2ClSiOC(CH_3)_2CN$	68.3	76 (6)	1.4296	0,9922	53.51	53.60
5	$(ClH_2C)(CH_3)ClSiOC(CH_3)_2CN$	44	83—4 (6)	1,4429	1,1452	49.15	49.18
6	$(C_3H_7)(CH_3)ClSiOC(CH_3)_2CN$	45.7	91,5 (15)	1,4263	0,9828	53,60	53,60
7	$[CH_3(C_3H_7)SiOC(CH_3)CN]_2O$	4,2	156—158 (5)	1,4300	0,9867	95.30	96,27
8	$CH_3CHClSi[OC(CH_3)_2CN]_3$	56.5	170 (5)	1.4393	1,0882	83,19	82,92
9	$C_6H_5Si[OC(CH_3)_2CN]_3$	41,7	191 (2)	Кристаллы 62,5—3°			
10	*p*-$ClC_6H_4Si[OC(CH_3)_2CN]Cl_2$	93,9	124 (2)	1,5130	1,2763	69,38	68,65
11	$[(CH_3)_2SiOC(CH_3)_2CN]_2O$	27	159,5 (33)	1,4150	0,9696	77,96	77,78
12	$CH_3Si[OC(CH_3)_2CN]_3$	61,5	126 (1)	1,4219	1,0155	73,90	73,57
13	$C_6H_5SiCl[OC(CH_3)_2CN]_2$	41,5	162 (3)	1,4817	1,1110	79,20	78,59
14	$Cl(C_3H_7)HSi[OC(CH_3)_2CN]$	30	82—83 (13)	1.4219	0,9886	49,26	49.23
15	$(CH_3)_2$(н-C_4H_9)$SiOC(CH_3)_2CN$	70,5	102—2,5 (20)	1.4195	0,8552	58,93	58,60

объяснить образование вышекипящих фракций и при синтезе других соединений типа $RR'Si[OC(CH_3)_2CN]_2$.

Нам удалось в аналогичных условиях гидролиза при температуре $-10 \div -15°$ наблюдать образование силиконов из нового вида дихлорсиланов — алкил-α-цианизопропоксидихлорсиланов по реакции:

$$(C_2H_5)Cl_2SiOC(CH_3)_2CN + 2H_2O + 2C_5H_5N \rightarrow 2[HCl \cdot C_5H_5N] +$$
$$+ (C_2H_5)[NCC(CH_3)_2O]Si(OH)_2 \rightarrow [(C_2H_5)[NCC(CH_3)_2O]SiO]_n.$$

Образование силиконов проходит с количественным выходом. Высшая фракция, выделенная разгонкой при 0,5 *мм*, по-видимому, состояла из циклических полисилоксанов.

Мы попытались также получать триалкил-α-цианизопропоксисиланы, наиболее стойкие к гидролизу, по реакции:

$$ClR_2SiOC(CH_3)_2CN + R'MgX \rightarrow R_2R'SiOC(CH_3)_2CN.$$

Однако реагент Гриньяра действовал не только по $\rangle Si—Cl$ связи, но и по $\rangle Si—O$ и по $—C{\equiv}N$, в результате чего только из $(CH_3)_2ClSi[OC(CH_3)_2CN]$ и $BrMgC_2H_5$ удалось получить соединение № 2 (табл. 3) с небольшим выходом из смеси многих веществ (фиг. 1, стр. 1370). В случае же этого хлорида и других реагентов Гриньяра C_6H_5MgBr *н*-C_4H_9MgBr и *н*-C_4H_9MgJ выделить индивидуальных продуктов не удалось. Не удалось получить триалкилцианизопропоксисиланов и в случае дихлоридов и реагентов Гриньяра.

Таким образом, для получения триалкил-α-цианизопропоксихлорсиланов наиболее приемлемым будет синтез из триалкилхлорсиланов, полученных синтезом Гриньяра, и ацетонциангидрина (№ 15, табл. 3).

Таблица 3)

Найдено в %					Вычислено в %				
C	H	Si	Cl	N	C	H	Si	Cl	N
				7,87					7,85
56,11	10,15	15,72			56,08	9,98	16,37		
56,16	10,09	15,48							
52,40	7,96	12,62		12,05	53,05	8,01	12,39		12,38
52,16	8,13	12,20		12,08				Нет	
46,66	7,91	13,60	14,97	6,57	46,71	7,78	13,63	14,20	6,83
47,71	7,91	13,75	14,84						
34,08	5,10	13,11			33,96	5,22	13,22		
32,49	5,31	13,26							
46,87	7,79	13,32			46,71	7,78	13,63		
47,20	7,89	13,74							
52,70	8,94	15,30			53,92	9,04	15,73		
	8,92								
48,78	6,39	7,45	10,48		48,89	6,44	8,16	10,31	
48,72	6,61	7,58	10,38						
60,63	6,78	7,88			60,48	6,49	7,89		
60,61	6,61	8,24							
41,38	3,70	9,52			4,79	3,42	9,52		
41,23	3,62	9,36							
47,46	8,35	18,14			47,83	8,05	18,67		
	8,34	18,42							
52,01	7,09	8,81			52,85	7,16	9,48		
52,99	7,22	9,57							
				9,36					9,07
				9,14					
44,07	7,57	14,24			43,94	7,36	14,63		
44,27	7,78	14,48							
59,90	10,75	14,79			60,2	10,6	14,1		
59,95	10,78	14,41							

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

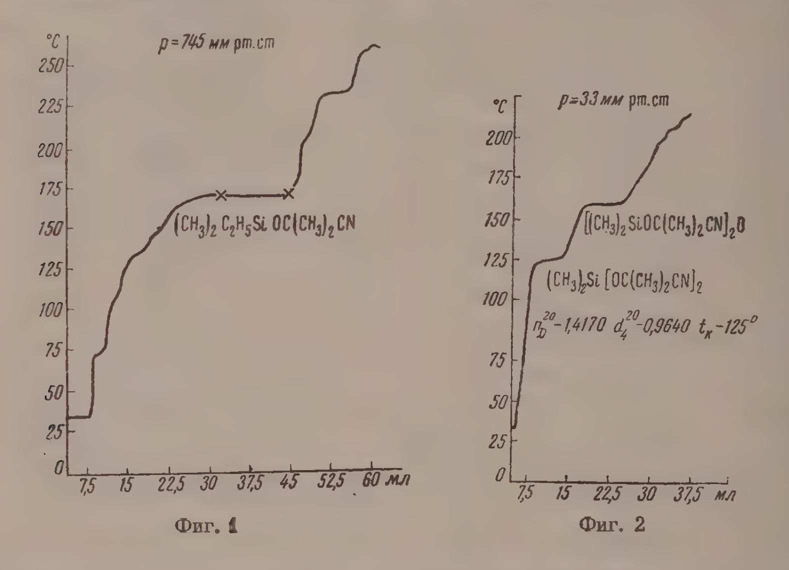
I. Синтез алкил-(арил)-α-цианизопропоксисиланов и алкил-(арил)-α-цианизопропоксихлорсиланов. Синтез, результаты которого приведены в табл. 3, проводился по методике, описанной нами ранее [1]. Во всех опытах бензольный раствор ацетонциангидрина приливался со скоростью 0,3—0,4 *мол* в час к раствору кремнехлорида (1 *г*-эквивалент на 450—500 *мл* бензола). В синтезах № 8, 9, 12, 15 брались эквивалентные количества реагентов; после сливания реагентов реакционная смесь нагревалась 2—3 часа при кипении бензола. При синтезе № 6 вещества, отвечающего $(CH_3)C_3H_7Si[OC(CH_3)_2CN]_2$, получено не было, однако было выделен дисилоксан № 7. При синтезе № 14 было отмечено значительное количество вышекипящего вещества, выделить же из него индивидуальных продуктов не удалось. В синтезе № 13 молярное отношение $C_6H_5SiCl_3$ к ацетонциангидрину было 1 : 2. В остальных синтезах отношение кремнехлорида к спирту указано в табл. 1; в табл. 3 описаны впервые полученные вещества.

II. Гидролиз в отсутствие пиридина. Условия гидролиза приведены в табл. 2. Продукты реакции экстрагировались эфиром или бензолом, сушились $CuSO_4$ и разгонялись. Выход неизмененного продукта и наличие ацетонциангидрина характеризовали степень гидролиза. Следует отметить, что уже ничтожные примеси хлоридов типа $R_mClSi[OC(CH_3)_2CN]_n$, где $m + n = 3$, приводят к полному гидролизу вещества в условиях № 1—10 (табл. 2).

III. Получение симметричных тетраалкил-бис-(α-цианизопропокси)дисилоксанов. В колбу с мешалкой помещалось 21,4 *г* $(C_2H_5)_2ClSiOC$-

$(CN_3)_2CN$, 9,6 *г* пиридина в 150 *мл* бензола. К содержимому со скоростью капля в минуту приливалось 0,88 *г* H_2O. После 0,5-часового перемешивания осадок отсосали, а бензольный раствор разогнали. При разгонке остатка под вакуумом было выделено вещество с выходом 43%; т. кип. 152—154° (4,5 *мм*); n_D^{20} 1,4342; d_4^{20} 0,9710; найдено *MR* 95,61; вычислено *MR* для $[(C_2H_5)_2SiOC(CH_3)_2CN]_2O$ 95,42.

Ранее [3] полученное нами в качестве побочного продукта это вещество имело n_D^{20} 1,4332; d_4^{20} 0,9734; найдено *MR* 95,23. $[(CH_3)_2SiOC(CH_3)_2$-



Фиг. 1 Фиг. 2

$CN]_2O$ был получен аналогично. При разгонке вещества на 20-тарелочной колонке кроме основного продукта реакции № 11 (табл. 3) была получена вторая фракция (фиг. 2); вещество это имело очень близкие свойства с $(CH_3)_2Si[OC(CH_3)_2CN]_2$, полученным Фриш [1],— т. кип. 124—6° (21 *мм*); n_D^{20} 1,4174; d_4^{20} 0,9644.

IV. Получение этил-(α-цианизопропокси)полисилоксана. Этил-(α-цианизопропокси) полисилоксан был получен по методике, аналогично предыдущему, из 53 *г* $(C_2H_5)Cl_2SiOC(CH_3)_2CN$, 39,5 *г* C_5H_5N и 4,5 *г* H_2O при температуре —15°. После окончания приливания воды перемешивание длилось еще 5 час. За это время температура медленно поднялась до комнатной и выпал осадок; последний отсасывался, промывался бензолом; он весил 26,5 *г*, что свидетельствовало о полноте прошедшей реакции. После отгонки исходных веществ густое масло, не имеющее запаха, разогнали при пониженном давлении:

Фр. I, т. кип. 170—200° (0,5 *мм*); найдено	N 9,54; 9,34%
Фр. II, т. кип. 240—280° (0,5 *мм*); найдено	N 9,13; 9,05%; Si 17,76; 17,90%
Остаток, густое масло	N 6,35; 6,26%

Вычислено для $(C_2H_5)(NCC(CH_3)_2O)SiO$ N 8,92; Si 17,83%.

V. Взаимодействие с RMgX. Реактив Гриньяра, полученный из 17,3 *г* C_2H_5Br в 100 *мл* этилового эфира в течение 3,5 час., приливался к раствору 44,5 *г* $(CH_3)_2ClSiOC(CH_3)_2CN$ в 150 *мл* эфира, после чего в течение 3 час. продолжалось перемешивание и после суток стояния содержимое колбы разлагали водой, экстрагировали водный слой и т. д. Эфирный раствор был высушен над Na_2SO_4, после отгона эфира разгонялся на колонке.

Из сложной смеси продуктов реакции было выделено вещество № 2 (табл. 3). При попытке ввести в реакцию с вышеназванным хлоридом n-C_4H_9MgBr и n-C_4H_9MgJ смесь носила еще более сложный характер и даже при использовании эффективных вакуумных колонок выделить индивидуальных веществ не удалось.

ВЫВОДЫ

1. Впервые осуществлен синтез 13 различных α-цианизопропоксисиланов. Показано, что характер радикалов, связанных с кремнием, при недостатке ацетонциангидрина, определяет число α-цианизопропокси-групп, становящихся к кремнию.

2. Найдены условия получения нового вида полисилоксанов типа

$$\left[\begin{array}{c} R \\ | \\ -Si-O- \\ | \\ O-C(CH_3)_2CN \end{array} \right]_n$$

и установлена значительная устойчивость к гидролизу в соединениях типа: $R_mSi[OC(CH_3)_2CN]_n$, где $n = 1,2,3$, а $m + n = 4$.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. K. C. Frisch, W. Wolf, J. Organ. Chem. 18, 657 (1953).
2. W. Hahn, Makromolek. Chem. № 1, 64 (1953).
3. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. М. Вдовин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 1122.
4. H. Breederveld, H. I. Waterman, Research. 6, 485 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 11

Э. В. КУХАРСКАЯ, Д. Н. АНДРЕЕВ и В. А. КОЛЕСОВА

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИМЕТИЛСИЛИЛМЕТИЛМАГНИЙХЛОРИДА СО СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ

Триметилгалогенметилсиланы $[(CH_3)_3SiCH_2X]$ являются простейшими по составу галогенсиланами, способными образовывать гриньяровские комплексы. Эти комплексы нормально реагируют с окисью этилена [1] и пропилена [2], с уксусным [3] и бензойным [4] альдегидами, ацетоном [4], уксусным ангидридом [4] и CO_2 [5], образуя соответствующие кислородсодержащие кремнеорганические соединения: первичные, вторичные, третичные спирты, кетон и кислоту. Недавно Петров, Пономаренко и Снегова [6] опубликовали исследование, в котором показали, что $(CH_3)_3SiCH_2MgCl$ нормально реагирует также и с этилформиатом, причем в этом случае образующийся третичный спирт претерпевал дегидратацию и β-распад за счет разрыва одной из связей Si—C.

В настоящей работе нами было исследовано взаимодействие триметилсилилметилмагнийхлорида с этиловыми эфирами уксусной, норм. и изомасляной кислот. Было установлено, что с первыми двумя эфирами реакция протекает нормально, в сторону образования третичных спиртов, но сопровождается также β-распадом, отщеплением от образовавшегося третичного спирта одного радикала $(CH_3)_3Si$— за счет разрыва связи Si—C. Этот факт не является неожиданным, так как в работах ряда исследователей уже было отмечено, что кремнеорганические β-спирты [3, 6] так же, как и β-кислоты [3, 5], кетоны [4] и сложные эфиры [7], легко претерпевают разрыв связей Si—C под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.

$$2\,(CH_3)_3SiCH_2MgCl + RCOOC_2H_5 \rightarrow (CH_3)_3SiCH_2-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2Si(CH_3)_3$$

$$\downarrow H^+$$

$$(CH_3)_3SiCH_2\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 + (CH_3)_3SiOH$$

Выделить в наших опытах в чистом виде третичные кремнеорганические спирты, образовавшиеся в результате β-распада, нам не удалось. В опыте с этилацетатом был выделен 2-(триметилсилилметил)пропен (I) $[(CH_3)_3SiCH_2(CH_3)C=CH_2]$, константы которого оказались идентичными с константами триметилметаллилсилана, полученного ранее Петровым и Никишиным [8] другим путем. Спектр комбинационного рассеяния соединения (I) также был весьма близок к данным указанной работы [8], за исключением нескольких слабых линий и расхождения в области 165—190 *см*$^{-1}$.

В опыте с этиловым эфиром н. масляной кислоты был получен непредельный кремнеуглеводород состава $C_9H_{20}Si$ (II). Для подтверждения его состава был проведен встречный синтез, исходя из метилпропилкетона:

$$(CH_3)_3\,SiCH_2MgCl + CH_3COCH_2CH_2CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (CH_3)_3\,SiCH_2\overset{OH}{\underset{CH_3}{C}} - CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_3\,SiCH_2 - \underset{CH_3}{C} = CHCH_2CH_3$$

(III)

В этом опыте выделить третичный спирт также не удалось. Был получен непредельный кремнеуглеводород того же состава $C_9H_{20}Si$(III), константы которого оказались весьма близкими к константам (II). Однако спектры комбинационного рассеяния (II) и (III) заметно отличались друг от друга, что дало основание сделать вывод, что структуры (II) и (III) различны. Рассмотрение спектров соединений (II) и (III) показало, что в обоих случаях присутствуют частоты 1630 и 3080 *см*$^{-1}$, характерные для колебания связи C = C в β-положении, и отсутствуют частоты 1594—1623 и 3050 *см*$^{-1}$, типичные для винилсиланов. Таким образом, в обоих соединениях двойная связь находится в β-положении.

Из литературных данных известно, что передвижение двойной связи из концевого положения к середине цепи вызывает обычно повышение частоты колебания связи C = C на 20—30 *см*$^{-1}$. В замещенных винилсиланах, в которых двойная связь находится в середине цепи, частота колебания связи C = C повышена до 1621—1623 *см*$^{-1}$, против 1594 *см*$^{-1}$ для незамещенных винилсиланов [9]. Аналогичным образом меняется частота колебаний связи C = C и в β-положении в зависимости от того, находится ли она в концевом положении (1630 *см*$^{-1}$) или в середине цепи (1651 *см*$^{-1}$) [10]. Имеющуюся в спектре (III) интенсивную частоту 1661 *см*$^{-1}$ следует приписать связи C = C, находящейся в β-положении в середине цепи. Несколько повышенное значение частоты этой связи (на 10 *см*$^{-1}$) можно объяснить наличием боковой метильной группы, связанной с одним из углеродных атомов при двойной связи. Влияние боковых метильных групп при двойной связи на повышение частоты связи C = C отмечалось уже ранее в одной из цитированных работ [9]. В спектре соединения (II), наоборот, присутствует частота 3080 *см*$^{-1}$ (антисимметричная частота C—H в группе=CH_2) и отсутствует частота 1661 *см*$^{-1}$, что указывает на концевое положение двойной связи в β-положении к атому кремния.

Таким образом, из данных спектроскопических исследований следует, что (II) и (III) являются изомерными соединениями, которым можно приписать следующие строения:

$$(CH_3)_3\,SiCH_2\underset{\|}{C} - CH_2CH_2CH_3; \qquad (CH_3)_3\,SiCH_2\underset{|}{C} = CHCH_2CH_3$$
$$CH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad CH_3$$

(II) (III)

2-(Триметилсилилметил)пентен-1 2-(Триметилсилилметил)пентен-2

Наличие в спектре (III) линий 1634 *см*$^{-1}$ (5) и 3089 *см*$^{-1}$ (1/2), весьма ослабленных по сравнению со спектром (II), позволяет предположить, что в соединении (III) имеется небольшая примесь соединения (II). Отсутствие в спектрах всех трех кремнеуглеводородов частот, характерных для соединений, содержащих двойную связь в α-положении к атому кремния, свидетельствует о том, что дегидратация полученных нами третичных спиртов протекала за счет отщепления атомов водорода только от углеродных атомов, находящихся в γ-положении к кремнию, т. е. аналогично тому, как это наблюдали Петров, Пономаренко и Снегова [6].

В опыте с этиловым эфиром изомасляной кислоты выделить третичный спирт или олефин не удалось. Было получено обратно 73% не вступившего в реакцию исходного этилизобутирата и небольшое количество продуктов реакции, выкипавших в широком интервале температур. Разветвленная структура кислоты создавала, по-видимому, значительные стерические препятствия, затруднявшие протекание реакции.

Сопоставление результатов опытов с метилпропилкетоном и со сложными эфирами позволяет сделать вывод о том, что кремнеорганические β-спирты, содержащие в молекуле один радикал $(CH_3)_3$ Si-, являются достаточно устойчивыми и под влиянием разведенных минеральных кислот не претерпевают в заметной степени β-распада. Наличие же в молекуле кремнеорганических β-спиртов двух таких радикалов делает подобные спирты весьма нестойкими, легко претерпевающими β-распад под влиянием разведенных минеральных кислот с образованием третичных спиртов, содержащих в молекуле всего один атом кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие триметилсилилметилмагнийхлорида с этиловым эфиром уксусной кислоты. Из 48,6 *г* (2 *мол*) магния, 245,4 *г* (2 *мол*) $(CH_3)_3$-$SiCH_2Cl$ и 600 *мл* сухого эфира был приготовлен реактив Гриньяра, к которому добавлено 83,7 *г* (0,95 *мол*) этилацетата. Смесь затем нагревалась при перемешивании 16 час., эфир отгонялся, и комплекс нагревался на масляной бане 24 час. при 110—120°. Затем в колбу вносился отогнанный эфир, комплекс разлагался разведенной соляной кислотой, эфирный слой отделялся, промывался раствором соды, водой и высушивался безводной $CuSO_4$. После отгонки эфира остаток фракционировался. Выделено 17,7 *г* (0,2 *мол*) исходного этилацетата, 16 *г* гексаметилдисилоксана (т. кип. 99—101°) и 14,5 *г* (выход 15%) 2-(триметилсилилметил)пропена (I); т. кип. 110,5—111°; n_D^{20} 1,4191; d_4^{20} 0,7395; найдено MR 43,70; вычислено MR 43,82. Литературные данные [8]. т. кип. 111—111,5°; n_D^{20} 1,4193; d_4^{20} 0,7397.

Спектр комбинационного рассеяния * (I) Δν *см*$^{-1}$: 191 (8 ш. д.), 233 (8), 261 (1), 387 (1д), 423 (2), 488 (6), 535 (1), 594 (12), 654 (1), 691 (3), 772 (1д), 829 (2д), 868 (2д), 1065 (0), 1119 (3), 1160 (5), 1247 (1), 1278 (1), 1397 (4), 1411 (6), 1441 (0), 1635 (10), 2896 (12), 2914 (4), 2960 (12), 2980 (3), 3076 (2).

Взаимодействие триметилсилилметилмагнийхлорида с этиловым эфиром н. масляной кислоты. Из 36,5 *г* (1,5 *мол*) магния, 183,9 *г* (1,5 *мол*) $(CH_3)_3SiCH_2Cl$ и 500 *мл* сухого эфира был приготовлен реактив Гриньяра, к которому добавлено 77 *г* (0,66 *мол*) этилового эфира н. масляной кислоты. Смесь нагревалась при перемешивании 12 час. и после охлаждения разлагалась разведенной соляной кислотой. Эфирный слой отделялся, промывался раствором соды, водой и высушивался безводной $CuSO_4$. После отгонки эфира остаток фракционировался. Выделено 17,3 *г* (выход 17%) 2-(триметилсилилметил) пентена-1 (II); т. кип. 152—153° (757 *мм*); d_4^{20} 0,7675; n_D^{20} 1,4282; найдено MR 52,41, вычислено MR 52,96

Найдено %: C 68,73; 68,78; H 13,21; 13,14; Si 17,92; 18,10
$C_9H_{20}Si$. Вычислено %: C 69,14; H 12,89; Si 17,96

Δν*см*$^{-1}$: 171 (2д), 199 (5д), 238 (7), 265 (1), 354 (1д), 408 (1д), 435 (1д), 462 (1д), 533 (5), 193 (10), 616 (7), 658 (1), 693 (7), 714 (1), 750 (1), 772 (1), 838 (3д), 872 (3д), 907 (1д), 1040 (3), 1126 (5), 1159 (6), 1219 (1д), 1285 (2д), 1301 (2д), 1395 (3), 1418 (4), 1452 (3), 1633 (15), 2879 (5), 2908 (15), 2962 (15), 2984 (2), 3080 (3).

---

* Спектры комбинационного рассеяния получены на спектрографе ИСП-51. Возбуждение производилось от ртутной линии 4358 Å. Фиолетовая часть радиации фильтровалась водным насыщенным раствором $NaNO_2$. Оценка интенсивности линий — визуальная.

Фракционированием в вакууме выделено 12,6 *г* вещества с т. кип. 86—87,5° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4452; d_4^{20} 0,8504; найдено *MR* 54,98; вычислено *MR* 54,58, которое, по данным анализа и по константам, является, по-видимому, третичным спиртом состава $(CH_3)_3SiCH(CH_3)C(OH)CH_2CH_2CH_3$, содержащим небольшие примеси. При нагревании это соединение разлагается и образует ряд веществ, в том числе и (II).

Взаимодействие триметилсилилметилмагнийхлорида с метилпропилкетоном. Из 167 *г* (1,36 *мол*) $(CH_3)_3SiCH_2Cl$, 33,0 *г* (1,36 *мол*) магния и 400 *мл* эфира был приготовлен реактив Гриньяра, к которому добавлено 77,5 *г* (0,9 *мол*) метилпропилкетона. Эфир был отогнан, и комплекс нагрет на масляной бане при 110—125° в течение 12 час. Затем в колбу вносился отогнанный эфир и комплекс разлагался разведенной соляной кислотой. Эфирный слой отделялся, промывался раствором соды, водой и высушивался безводной $CuSO_4$. После отгонки эфира было выделено 30,2 *г* (0,35 *мол*) исходного метилпропилкетона и 30 *г* (выход 32%) 2-(триметилсилилметил) пентена-2 (III): т. кип. 153—154°: n_D^{20}1,4290; d_4^{20}0,7670; найдено *MR* 52,54; вычислено *MR* 52,96

	Найдено %: C 69,04; 69,19;	H 13,00; 12,90;	Si 17,91; 18,00
$C_9H_{20}Si$.	Вычислено %: C 69,14;	H 12,89;	Si 17,96

$\Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 182 (5), 196 (7), 236 (8), 268 (1), 364 (0), 435 (0), 601 (12), 617 (1), 693 (10), 751 (1), 762 (1), 869 (4), 911 (3), 1031 (2), 1145 (1), 1159 (8), 1205 (6), 1256 (7), 1300 (7), 1356 (1), 1375 (1), 1413 (8), 1453 (8), 1634 (5), 1661 (12), 2886 (3), 2960 (1), 2909 (15), 2972 (15), 3089 (1/2).

ВЫВОДЫ

1. Реакция между триметилсилилметилмагнийхлоридом и этиловыми эфирами уксусной и н. масляной кислот протекает нормально, в сторону образования третичных спиртов, но сопровождается β-распадом, отщеплением от этих спиртов в кислой среде одной триметилсилильной группы.

2. При дегидратации третичных кремнеорганических спиртов, содержащих гидроксильную группу у β-углеродного атома, образуются непредельные кремнеуглеводороды с двойной связью в β-положении.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
20.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Sommer, R. Van Strien, F. Whitmore; J. Amer. Chem. Soc. 71, 3056 (1949).
2. S. Brynolf, Acta Chem. Scand. 10, 1143 (1956).
3. F. Whitmore, L. Sommer, J. Gold, R. Van Strien, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1551 (1947).
4. C. Hauser, C. Hance, J. Amer. Chem. Soc. 74, 5091 (1952).
5. L. Sommer, J. Gold, G. Goldberg, N. Marans, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1509 (1949).
6. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и А. Д. Снегова, Докл. АН СССР 112, 79 (1957).
7. J. Gold, L. Sommer, F. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2874 (1948).
8. А. Д. Петров и Г. И. Никишин; Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 243.
9. А. Д. Петров, Ю. П. Егоров, В. Ф. Миронов и др., Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 50.
10. А. Д. Петров, Г. И. Никишин, Н. П. Сметанкина и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 947.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 11

Н. Г. БЕКАУРИ, Н. И. ШУЙКИН, Ю. П. ЕГОРОВ и Т. С. ШАКАРАШВИЛИ

ВЫДЕЛЕНИЕ ВЫСШИХ Н.АЛКАНОВ ИЗ ФРАКЦИИ С Т. КИП. 190—350° СОКОЛОВОГОРСКОЙ И МИРЗААНСКОЙ НЕФТЕЙ

За последние годы в связи с успехами в области создания двигателей, работающих на средних и тяжелых дистиллатах нефти, возросла потребность в получении их с высокими моторными качествами. В настоящее время весьма актуальным является исследование химической природы этих дистиллатов и изыскание путей улучшения их моторных свойств. Одним из наиболее распространенных методов исследования индивидуального состава парафиновой части керосино-газойлевой фракции нефти является комплексообразование нормальных алканов с мочевиной. Этот метод нашел применение в ряде работ советских и зарубежных авторов, посвященных определению индивидуального состава высших алканов. Так, например, Розенберг и Генех [1] исследовали условия комплексообразования мочевины с нормальными алканами из различных нефтей Советского Союза. Некрасовой и Шуйкиным [2, 3] в погонах крымской нефти были идентифицированы н. ундекан и н. додекан. Николаевой, Зверевой, Зиминой и Поповой [4] были выделены из ромашкинской нефти при помощи мочевины индивидуальные углеводороды состава от $C_{12}H_{26}$ до $C_{20}H_{42}$. Интересные исследования в этой области проведены Шленком мл. [5], Дамаском и Кобе [6], Хеппом, Боксом и Рогом [7] и Сверном [8], которые в своих работах решали задачу исследования природы комплексов и выделения индивидуальных углеводородов из смесей, а также получения реактивных топлив путем обработки керосиновых фракций мочевиной.

Целью настоящей работы являлось выделение нормальных алканов из керосино-газойлевой фракции с т. кип. 190—350° прямой гонки соколовогорской и мирзаанской нефтей. Применяя методы и приемы, описанные в предыдущих работах [1—6], нами были выделены в достаточно чистом виде и идентифицированы алканы нормального строения, входящие в состав керосино-газойлевой фракции с т. кип. 190—350°, состава от $C_{11}H_{24}$ до $C_{20}H_{42}$ включительно. В настоящее время мы заняты изучением условий их контактно-каталитической изомеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами для настоящего исследования мы выбрали керосино-газойлевые фракции нефтей Соколовогорского месторождения (Урал) и Мирзаани (ГрузССР). Из образцов нефти путем прямой перегонки в лабораторных условиях были выделены фракции, выкипающие в пределах 190—350°. Свойства полученных дистиллатов соколовогорской и мирзаанской нефтей приведены в табл. 1.

После определения свойств обоих образцов было проведено постепенное и последовательное упрощение входящей в их состав сложной смеси углеводородов. С этой целью сначала были удалены ароматические уг-

Таблица 1

Свойства фракции с т. кип. 190—350° соколовогорской и мирзаанской нефтей

Происхождение фракции с т. кип. 190—350°	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка в °С	Т. заст. в °С	Содержание серы в %	Теплотворная способность в *ккал/кг* (высшая)
Соколовогорская	1,4660	0,8229	69,2	—20	0,019	10 855
Мирзаани	1,4717	0,8448	63,9	—25	0,099	10 754

леводороды методом адсорбционной хроматографии. В качестве адсорбента был применен активированный силикагель марки АСМ Воскресенского химического комбината. Характеристика выделенных смесей ароматических углеводородов и рафинатов представлена в табл. 2. Полученные рафинаты с целью удаления части некоторых сернистых и кислородных соединений обрабатывались 10%-ным раствором едкого натра.

Таблица 2

Свойства рафинатов и ароматических углеводородов, выделенных из исследованных образцов фракции с т. кип. 190—350°

Исходные образцы фракции с т. кип. 190—350°	Смесь ароматических углеводородов			Рафинат			
	т. кип. в °С при 20 *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	т. кип. в °С при 18 *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	анилиновая точка в °С
Из нефти Соколовогорского месторождения	86—230	1,5323	0,9512	75—224	1,4467	0,8066	85,3
Из нефти Мирзаанского месторождения	89—228	1,5425	0,9659	73—221	1,4419	0,8510	82,6

Затем из каждого образца рафината деароматизированной керосино-газойлевой фракции через комплексообразование с мочевиной были выделены нормальные алканы, которые обладали следующими свойствами. Из соколовогорской нефти: т. кип. 185—346° (730 *мм*); n_D^{20} 1,4455; d_4^{20} 0,8239; анилиновая точка 84,9°. Из мирзаанской нефти: т кип. 182—342° (745 *мм*); n_D^{20} 1,4380; d_4^{20} 0,7540; анилиновая точка 90,0°.

Оставшиеся после отделения н. алканов смеси изоалканов и цикланов характеризовались следующими свойствами. Из фракции с т. кип. 190—350° соколовогорской нефти: т. кип. 174—325° (742 *мм*); n_D^{20} 1,4530; d_4^{20} 0,8307; анилиновая точка 81,7°. Из фракции с т. кип. 190—350° мирзаанской нефти: т. кип. 178—330°(742 *мм*); n_D^{20} 1,4552; d_4^{20} 0,8396; анилиновая точка 78,9°.

Таким образом, в результате применения методов адсорбционно-вытеснительной хроматографии и экстрактивной кристаллизации с мочевиной оказалось возможным установить групповой состав взятых для исследования фракций. В табл. 3 полученные результаты сопоставлены с данными группового состава, определенного также анилиновым методом [9].

Выделение смеси нормальных алканов из деароматизированной фракции производилось смешением определенного количества мочевины с исследуемым веществом в присутствии метанола. Было установлено, что

чем больше длина углеводородной цепи, тем выше стойкость комплексов по отношению к температуре. Нами было найдено, что в ряду алканов состава $C_{11}—C_{20}$ отношение веса мочевины к объему связываемого нормального алкана почти постоянно. В среднем оно равно 2,52 *г* мочевины на 1 *мл* н. алкана в присутствии 15% абсолютного метанола в качестве активатора. Смесь тщательно перемешивалась в течение 2—3 час. на механической качалке. Образовавшаяся взвесь кристаллов отфильтровы-

Таблица 3

Сравнение группового состава образцов фракции с т. кип. 190—350°, определенного различными методами (в вес. %)

Фракция с т. кип. 190—350°	Анилиновый метод				Выделение н. алканов мочевиной (прямой метод)			
	аромат. углеводороды	цикланы	н.и изоалканы	анилин. точка смеси цикланов и алканов в °С	аромат. углеводороды	н. алканы	смесь цикланов и изоалканов	анилиновая точка смеси цикланов и изоалканов в °С
Из нефти Соколовогорского месторождения	22,9	39,3	37,8	82,5	22,9	34,7	42,2	81,7
Из нефти Мирзаанского месторождения	28,0	45,4	26,6	80,1	28,0	8,5	64,2	78,9

валась при помощи водоструйного насоса, кристаллы промывались 3 раза изопентаном и сушились затем при комнатной температуре между листами фильтровальной бумаги. После этого они растворялись в воде, нагретой до 60°. В делительной воронке отделялся маслянистый слой смеси нормальных алканов, которые сушились хлористым кальцием и подвергались затем перегонке.

Выделенная в количестве 10 *л* смесь нормальных алканов (6,9 *л* было выделено из 20,2 *л* фракции с т. кип. 190—350° соколовогорской нефти и 3,1 *л* из 35,3 *л* мирзаанской) была разогнана из специальной колбы типа колбы Клайзена с большим дефлегматором под давлением 1 *мм* рт. ст. на фракции, которые отбирались в пределах температур кипения нормальных алканов состава $C_{11}—C_{20}$. Сначала были выделены сравнительно широкие фракции, выкипавшие в следующих интервалах*

184—205°— 6,8% C_{11} (в основной массе состоит из C_{11}); 205—210°— 0,6% ($C_{11}—C_{12}$)**; 210—220°— 9,2% (C_{12});

220—229° — 2,0% ($C_{12}—C_{13}$); 229—240° — 10% (C_{13});
240—260° — 9,8% (C_{14}); 260—264° — 0,8% ($C_{14}—C_{15}$);
264—270° — 10,2% (C_{15}); 270—281° — 2,5% ($C_{15}—C_{16}$);
281—292° — 9,8% (C_{16}); 292—296° — 0,5% ($C_{16}—C_{17}$);
296—307° — 10% (C_{17}); 307—312° — 0,7% ($C_{17}—C_{18}$);
312—323° — 7,0% (C_{18}); 323—329° — 0,8% ($C_{18}—C_{19}$);
329—340° — 8,6% (C_{19}); 340—348° — 8,2% (C_{20}); остаток 2,4%.

Выделенные фракции затем подвергались повторной разгонке над натрием на более узкие фракции в пределах выкипания не более 2—3° на вакуумной ректификационной колонке с разделительной способностью 75 теоретических тарелок под давлением 1—2 *мм*. Индивидуальность

* Температурные пределы выкипания были перечислены на атмосферное давление по правилу Рамсай—Юнга — по кривой кипения для н. октана [10].

** Все промежуточные фракции, которые представляли собой смесь двух смежных нормальных алканов, подвергались повторной перегонке и присоединялись к соответствующим соседним фракциям. Новые промежуточные фракции были незначительными.

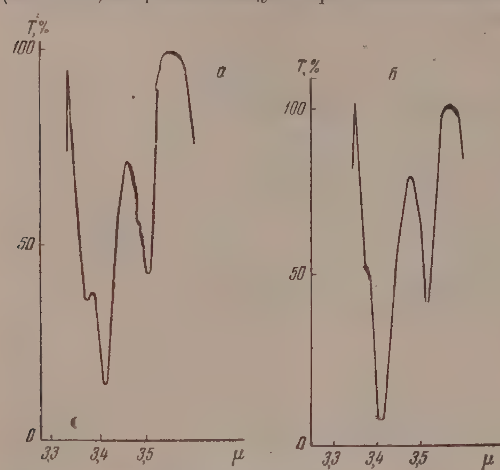
Таблица 4

Физико-химические характеристики выделенных углеводородов

№ по пор.	Нормальные алканы	Свойства выделенных углеводородов							Литературные данные [12]		
		т. кип. в °С при 736 *мм*	d_4^{20}	n_D^{20}	т. заст. в °С	анилин. точка в °С	*MR* вычислено	*MR* найдено	т. кип. в °С при 760 *мм*	d_4^{20}	n_D^{20}
1	Ундекан	193,5	0,7413	1,4182	—26	80,3	52,99	52,13	195,8	0,7402	1,4172
2	Додекан	212—213	0,7488	1,4220	—11,5	84	57,62	57,80	216,275	0,7488	1,4216
3	Тридекан	229—230	0,7577	1,4259	—6,5	87,1	62,23	62,27	235,5	0,7562	1,4255
4	Тетрадекан	243—244	0,7636	1,4292	+5	89,8	66,85	66,97	253,6	0,7626	1,4291
5	Пентадекан	265—266	0,7681	1,4320	7,7	91,9	71,47	71,72	270,6	0,7683	1,4319
6	Гексадекан	282—283	0,7735 *	1,4346	15,5	94,4	76,98	76,32	287,1	0,7734	1,4345
7	Гептадекан	302—304	0,7819	1,4360 30°	26	99,6	85,32	85,75	317,5	0,7823	1,4350 30°
8	Октадекан	289—290	0,7786	1,4370	19	97,6	80,70	80,97	302,7	0,7779	1,4368
9	Нонадекан	321—323	0,7862	1,4336 40°	31,5	101,6	89,94	90,25	331,7	0,7774 при т. пл.	1,4330 40°
10	Эйкозан	334—337	0,7883	1,4348 40°	35	103,7	94,56	94,94	345,3	0,7889 20°	1,4345 40°

* Удельные веса определены при температурах плавления и пересчитаны затем по формуле $d_4^{20} = d_4^t + \gamma(20 - t)$ [15].

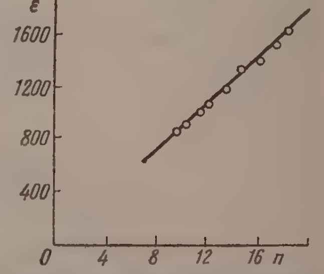
отдельных углеводородов устанавливалсь путем определения температур кипения и застывания, удельного веса и показателя преломления. С целью окончательной очистки от возможных примесей выделенные углеводороды состава $C_{11}H_{24}$—$C_{17}H_{36}$ были пропущены через силикагель, помещенный в количестве 300 г в колонку, обогреваемую горячей водой (60—70°) и работающую при постоянном давлении, создаваемом при помощи газометра.



Фиг. 1. ИК — спектры области 3,3 — 3,6 μ: *а* — для н. удекана *n* - $C_{11}H_{24}$; *б* — н.эйкозана *n* - $C_{20}H_{42}$

Так как углеводороды состава $C_{18}H_{38}$—$C_{20}H_{42}$ при комнатной температуре являются твердыми, они идентифицировались при помощи дробной кристаллизации, т. е. путем систематического и последовательного выделения небольших фракций кристаллов индивидуальных веществ. Все выделенные углеводороды, кроме н.нонадекана и эйкозана, выкипали в пределах 1 — 2°. В ходе работы углеводороды состава C_{17}—C_{20} с целью очистки их от изоалканов подвергались обработке 2%-ным олеумом или пятихлористой сурьмой по Шааршмидту [11]. Как видно из данных табл. 4, выделенные углеводороды обладали свойствами, весьма близкими к указанным в литературе [12].

Для проверки чистоты выделенных н.алканов мы обратились к инфракрасным спектрам поглощения. В одной из недавних работ [13] указывался метод определения степени разветвленности изоалканов состава C_{12}—C_{16}, который уже был применен при анализе деканов [14]. Согласно наблюдениям Егорова [13], число CH_2-групп можно было определить по ИК-полосе в 3,42 μ, которая, в силу малой интенсивности полосы 3,38 μ (характеризующей группу CH_3), представлялась почти независимой. Полученные по этой методике ИК-спектры алканов состава C_{11}—C_{20} имели в области 3—4 μ похожие спектры с постепенно возрастающей величиной пика 3,42 μ и уменьшением общей доли поглощения пика 3,38 μ. В качестве примера на фиг. 1 приводятся спектральные кривые крайних членов ряда — н. ундекана и н. эйкозана в области 3—4 μ (по оси ординат пропускание *T* в процентах).



Фиг. 2. Зависимость коэффициента поглощения полосы 3,42 μ от числа групп CH_2 (*n*)

Вычисление молярных коэффициентов поглощения полосы 3,42 μ по обычному соотношению $E = \frac{\lg \frac{I_0}{I}}{c \cdot x}$, где *c* — концентрация в молях на 1 *л* (в предположении отнесения ее только к группам CH_2) [13], позволило получить зависимость *E* от числа групп CH_2, что приводится на фиг. 2.

Из фиг. 2 можно видеть пропорциональный рост значений *E* от числа CH_2-групп, причем лишь в случае $C_{18}H_{38}$ опытная точка расположена дальше от прямой. Так как спектры первых алканов (C_{11}—C_{16}) хорошо отвечают син-

тетически полученным C_{11}—C_{16} в предыдущей работе одного из нас [13], а интенсивность полосы 3,42 μ у других н. алканов C_{17}—C_{20} увеличивается пропорционально числу групп CH_2 (фиг. 2), то можно считать, что все выделенные нормальные алканы, кроме n-$C_{18}H_{38}$, характеризовались хорошей чистотой. Однако, судя по молекулярной рефракции н. октаде-

Таблица 5

Содержание н. алканов во фракциях с т. кип. 190—350° нефтей Соколовогорского и Мирзаанского месторождений (в весовых процентах)

№ по пор.	Углеводороды	Соколовогорское месторождение, содержание н. алкана: в % на смесь н. алканов	Соколовогорское месторождение, содержание н. алкана: в % на исходную фракцию	Мирзаанское месторождение, содержание н. алкана: в % на смесь н. алканов	Мирзаанское месторождение, содержание н. алкана: в % на исходную фракцию
1	н. Ундекан	7,0	2,4	3,9	0,3
2	н. Додекан	8,8	3,1	4,5	0,3
3	н. Тридекан	12,7	4,4	6,0	0,5
4	н. Тетрадекан	11,5	4,0	5,5	0,5
5	н. Пентадекан	11,4	4,0	12,2	1,0
6	н. Гексадекан	11,5	4,0	10,9	0,9
7	н. Гептадекан	11,7	4,1	14,5	1,2
8	н. Октадекан	7,1	2,5	14,2	1,2
9	н. Нонадекан	9,9	3,4	13,5	1,2
10	н. Эйкозан	8,4	2,9	14,8	1,3

Таблица 6

Моторные свойства фракций с т. кип. 190—350° нефтей Соколовогорского и Мирзаанского месторождений

Фракция с т. кип. 190—350°	Октановое число по моторному методу *	Цетановое число на двигателе «Вокеш» *	Т. заст. в °С	Дизельный индекс**	Теплотворная способность (высшая) в *ккал/кг*
Соколовогорского месторождения, исходная	18	46	—20	60,78	10 855
После щелочной очистки	18	46	—20	—	—
После удаления н. алканов	28	44	—65	—	10 795
Мирзаанского месторождения, исходная	23	45	—25	51,83	10 754
После щелочной очистки	23	45	—25	—	—
После удаления н. алканов	28	43	—70	—	10 828

* Были определены в заводской лаборатории Батумского нефтеперерабатывающего завода.

** Рассчитано по формуле $DH = 2{,}367\,(t + 17{,}8)\left(\dfrac{1{,}076}{S + 0{,}004} - 1\right)$; где S — удельный вес при 20/4, а t — анилиновая точка.

кана, он также близок к достаточно чистому препарату. Для подтверждения индивидуальности выделенных углеводородов был проведен рентгенографический анализ трех образцов кристаллов, а именно: 1) кристаллов мочевины, 2) комплекса мочевины с синтетическим цетаном и 3) комплекса мочевины со смесью нормальных алканов исследуемой фракции соколовогорской нефти*.

* Анализ был произведен в лаборатории физической химии Института химии АН Груз. ССР Д. Д. Сесиашвили, за что выражаем ему благодарность.

Анализ показал, что рентгеноструктура 1-го образца существенно отличается от структуры 2-го и 3-го образцов, давших практически одинаковые рентгенограммы. На основе этого можно полагать, что в кристаллическую решетку этих комплексов входят только н. алканы.

Содержание н. алканов в исследованных фракциях приведено в табл. 5.

Представляло также интерес определение параметров, характеризующих моторные свойства исследуемых фракций. Полученные нами данные приведены в табл. 6. Как следует из данных этой таблицы, фракция с т. кип. 190—350° мирзаанской нефти имеет несколько пониженную характеристику по сравнению с такой же фракцией соколовогорской нефти.

ВЫВОДЫ

1. Идентифицированы 10 нормальных алканов состава $C_{11}H_{24}$—$C_{20}H_{42}$ из фракции с т. кип. 190—350° соколовогорской и мирзаанской нефтей посредством физико-химических методов и инфракрасной спектроскопии.
2. Установлено содержание каждого выделенного углеводорода во фракции с т. кип. 190—350°.
3. Определены моторные характеристики смеси выделенных н. алканов.

Институт химии
им. П. Г. Меликашвили
Академии наук Груз.ССР
и Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Розенберг и Н. С. Генех, Докл. АН СССР, 84, 523 (1952).
2. В. А. Некрасова и Н. И. Шуйкин, Докл. АН СССР, 97, 843 (1954).
3. В. А. Некрасова и Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 950.
4. В. Г. Николаева, Е. В. Зверева, К. Н. Зимина и Э. М. Попова, Химия и технология топлива, 3, 11 (1956).
5. W. Schlenk, Jr. Analyst, 77, 867 (1952).
6. W. Damazk, K. A. Kobe, Petrolum Refiner 31, № 3, 106; № 5, 151 и № 7, 125 (1952).
7. H. I. Hepp, E. O. Box, G. C. Rog, Ind. Eng. Chem. 45, № 1, 112 (1953).
8. D. Swern, Ind. Eng. Chem. 47, № 2, 216 (1955).
9. Труды Грозн. НИИ, М. Л. 1931, стр. 105.
10. Л. Гурвич, Научн. основы переработки нефти, Изд. Сов. нефтян. промышленности, М. Л. 1931, стр. 318.
11. Б. Л. Молдавский, Докл. АН СССР, 1, № 6—7, 507 (1935).
12. Р. Д. Оболенцев, Физич. константы углеводородов жидких топлив и масел. Гостоптехиздат, 1953, стр. 44—70.
13. Ю. П. Егоров, А. Д. Петров, Журн. аналитич. химия, 9, 483 (1956).
14. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 352.
15. Б. М. Рыбак, Анализ нефти и нефтепродуктов. Изд. Баку—Ленинград, 1948, стр. 48.
16. А. Д. Петров, Химия моторных топлив. Изд. Акад. наук СССР, М., 1953, стр. 93.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 11

Г. С. КОЛЕСНИКОВ и Н. В. КЛИМЕНТОВА

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

СООБЩЕНИЕ 5. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ТРИБУТИЛБОРА

Ранее [1] одним из нас и Федоровой было найдено, что акрилонитрил полимеризуется при действии трибутилбора, активированного эфиратом фтористого бора. Продолжая работу в направлении применения трибутилбора в качестве катализатора полимеризации, мы предприняли изучение сополимеризации акрилонитрила с метилметакрилатом в присутствии этого катализатора. Предварительными опытами было установлено, что метилметакрилат полимеризуется при нагревании его раствора в толуоле с трибутилбором, активированным эфиратом фтористого бора, но в то же время полимеризация метилметакрилата происходит и в отсутствие активатора, в присутствии только трибутилбора.

Методика проведения опытов была следующая: к раствору смеси мономеров в толуоле, нагретому до желаемой температуры, прибавляют при перемешивании катализатор и активатор и продолжают перемешивание в течение выбранного промежутка времени, после чего добавляют спирт и воду и отгоняют с водяным паром растворитель и непрореагировавшие мономеры; катализатор частично разлагается, а частично отгоняется с водяным паром. Сополимер отфильтровывают, промывают горячей водой и сушат при 50—60°. Состав сополимера определяют по среднему содержанию азота в нем.

Первая серия опытов была проведена с целью выяснения влияния концентрации катализатора и активатора на состав, выход и свойства сополимера. В этой серии опытов постоянными были температура (60°), суммарная концентрация мономеров в растворителе (0,25 *мол* в 100 *мл* толуола), молярное соотношение мономеров (1 : 1), продолжительность реакции (2 часа) и молярное соотношение катализатора и активатора (1 : 1); изменялись концентрации катализатора и активатора. Результаты этой серии опытов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что повышение концентрации катализатора и активатора сопровождается увеличением выхода сополимера, причем это увеличение наиболее заметно при повышении концентрации катализатора до 2 мол. %, дальнейшее повышение концентрации катализатора приводит к незначительному увеличению выхода сополимера. Состав сополимера практически не изменяется при изменении концентрации катализатора; аналогичную картину наблюдал Овербергер [2], который нашел, что относительная активность замещенных стиролов не зависит от концентрации катализатора полимеризации. Наибольшее влияние изменение концентрации оказывает на молекулярный вес сополимера, который мы оценивали по величине характеристической вязкости растворов сополимеров в диметилформамиде при 20°. С повышением концентрации катализатора характеристическая вязкость сополимеров сначала возрастает и достигает максимального значения при концентрации катализатора, равной 3,0 мол. %, после чего характеристическая вязкость резко

понижается. Таким образом, для получения сополимера максимального молекулярного веса необходимо применять концентрацию катализатора порядка 2—3 мол. % от суммы мономеров.

Следует иметь в виду, что выше рассмотрены результаты опытов, в которых концентрации катализатора и активатора были равны. Совершенно очевидно, что принятое соотношение концентраций катализатора и активатора только случайно могло оказаться оптимальным, и для выяснения влияния концентрации активатора относительно катализатора

Таблица 1

Сополимеризация акрилонитрила и метилметакрилата

Концентрация в мол. % от суммы мономеров		Выход сополимера в % от теорет.	[η]	Содержание азота в сополимере в %	Состав сополимера в мол. %	
трибутилбора	эфирата фтористого бора				акрилонитрила	метилметакрилата
0,5	0,5	4,5	0,045	5,54 5,71	33,3	66,7
1,0	1,0	27,0	0,058	6,50 6,25	39,0	61,0
1,5	1,5	25,2	0,075	5,34 5,93	33,3	66,7
2,0	2,0	45,0	0,095	6,46 6,75	38,6	61,4
2,5	2,5	46,0	0,065	6,39 6,36	39,0	61,0
3,0	3,0	45,0	0,125	5,50 5,77	33,3	66,7
3,5	3,5	55,8	0,030	5,79 5,80	34,6	65,4
4,0	4,0	47,1	0,040	5,40 5,24	32,4	67,6
4,5	4,5	55,8	0,058	5,70 5,64	33,3	66,7
5,0	5,0	48,4	0,015	5,69 5,69	34,2	65,8

нами была проведена серия опытов, в которых постоянными были концентрация суммы мономеров (0,25 *мол* в 100 *мл* толуола), продолжительность реакции (2 часа), температура реакции (60°), молярное соотношение мономеров (1 : 1) и концентрация катализатора (2,5 мол. % от суммы мономеров); концентрация активатора изменялась от 2 до 150 мол. % от количества катализатора. Результаты этой серии опытов приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что концентрация активатора не влияет на состав сополимера и практически не влияет на выход сополимера; можно отметить, что при концентрациях активатора выше 30 мол. % наблюдается некоторая стабилизация характеристической вязкости полученных сополимеров.

С целью выяснения влияния температуры на процесс сополимеризации акрилонитрила и метилметакрилата в присутствии трибутилбора, активированного эфиратом фтористого бора, была проведена серия опытов, в которых постоянными были концентрация суммы мономеров (0,25 *мол* в 100 *мл* толуола), молярное соотношение мономеров в смеси (1 : 1), концентрация катализатора (2,5 мол. % от суммы мономеров), концентрация активатора (25 мол. % от катализатора) и продолжительность реакции (2 часа); температура реакции изменялась от 20 до 80°. Результаты этих опытов приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что при температурах от 30° и выше выход сополимеров остается практически постоянным, а характеристическая вязкость

Таблица 2

Влияние концентрации активатора на сополимеризацию акрилонитрила с метилметакрилатом

Концентрация активатора в мол. % от катализатора	Выход сополимера в % от теорет.	[η]	Содержание азота в сополимере в %	Состав сополимера в мол. %	
				акрилонитрила	метилметакрилата
2,0	50,2	0,030	6,07 5,88	33,5	64,5
4,0	52,4	0,048	5,83 6,04	35,5	64,5
6,0	50,5	0,050	5,80 6,02	35,6	64,4
8,5	56,6	0,045	5,57 5,76	34,1	65,9
11,0	57,6	0,060	5,71 5,66	33,3	66,7
12,5	63,3	0,015	5,73 5,67	34,2	65,8
15,0	55,2	0,013	6,03 6,11	35,9	64,1
17,0	59,6	0,035	6,01 5,98	35,6	64,4
30,0	50,0	0,050	6,43 6,59	37,5	62,5
50,0	58,2	0,058	6,45 6,57	37,5	62,5
100,0	39,2	0,033	5,09 5,07	31,0	69,0
150,0	40,6	0,095	5,47 5,44	32,9	67,1

Таблица 3

Влияние температуры реакции на сополимеризацию акрилонитрила с метилметакрилатом

Температура реакции в °C	Выход сополимера в % от теорет.	[η]	Содержание азота в сополимере в %	Состав сополимера в мол. %	
				акрилонитрила	метилметакрилата
20	37,3	0,078	5,01 4,96	30,5	69,5
30	53,6	0,118	5,60 5,52	33,4	66,6
40	48,0	0,120	5,67 5,62	33,7	66,3
50	46,0	0,078	5,59 5,52	33,4	66,6
60	58,3	0,073	5,84 5,74	34,6	65,4
70	55,0	0,040	6,32 6,49	37,6	62,4
80	44,5	0,043	6,27 6,28	37,0	63,0

достигает максимального значения при 30—40°; дальнейшее повышение температуры приводит к понижению характеристической вязкости, что является вполне закономерным, так как известно, что с повышением температуры полимеризации молекулярный вес полимера понижается за счет увеличения числа центров инициирования полимеризации.

Следующая серия опытов была проведена для выяснения влияния продолжительности реакции на течение процесса сополимеризации акрилонитрила и метилметакрилата. В этих опытах постоянными были концентрации суммы мономеров (0,25 *мол* в 100 *мл* толуола), молярное соотношение мономеров в смеси (1 : 1), температура (60°), концентрация катализатора (2,5 *мол* % от суммы мономеров) и концентрация активатора (25 мол. % от катализатора), продолжительность реакции изменялась от 30 мин. до 5 час. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Влияние продолжительности реакции на сополимеризацию акрилонитрила с метилметакрилатом

Продолжительность реакции в часах	Выход сополимера в % от теорет.	[η]	Содержание азота в сополимере в %	Состав сополимера в мол. %	
				акрилонитрила	метилметакрилата
0,5	35,6	0,040	5,44 5,71	32,8	67,2
1,0	48,7	0,055	5,87 5,79	34,6	65,4
2,0	57,4	0,073	5,84 5,74	34,6	65,4
3,0	59,7	0,113	6,38 6,32	37,1	62,9
4,0	52,5	0,085	6,02 5,98	35,6	64,4
5,0	62,2	0,095	6,53 6,58	38,2	61,8

Из табл. 4 видно, что увеличение продолжительности реакции с 0,5 до 2 час. приводит к заметному повышению выхода сополимера; дальнейшее увеличение продолжительности процесса сказывается на выходе сополимера в меньшей степени. Характеристическая вязкость возрастает с увеличением продолжительности реакции до 3 час., после чего значение характеристической вязкости изменяется мало.

Необходимо отметить, что концентрация катализатора, концентрация активатора, температура и продолжительность реакции не влияют на состав образующегося сополимера, как это видно из табл. 1—4. Все полученные сополимеры хорошо растворялись в ацетоне и дихлорэтане и плохо растворялись в амилацетате.

Мы попытались выяснить влияние соотношения мономеров на течение процесса о сополимеризации акрилонитрила и метилметакрилата в присутствии трибутилбора и эфирата фтористого бора. С этой целью была проведена серия опытов, в которых постоянными были концентрация суммы мономеров (0,25 *мол* в 100 *мл* толуола), температура (60°), концентрация катализатора (2,5 мол. % от суммы мономеров), концентрация активатора (25 мол. % от катализатора) и продолжительность реакции (2 часа); содержание акрилонитрила в смеси мономеров изменялось от 0 до 100%. Результаты опытов приведены в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что во всех случаях содержание акрилонитрила в сополимере ниже содержания акрилонитрила в исходной смеси мономеров. Это указывает на большую реакционную способность метилметакрилата при реакции сополимеризации в присутствии трибутилбора, активированного эфиратом фтористого бора. Увеличение содержания метилметакрилата в исходной смеси мономеров приводит к резкому понижению характеристической вязкости образующегося сополимера, что может быть следствием обрыва цепи в результате взаимодействия растущего полимер-радикала с мономерным метилметакрилатом; механизм обрыва цепи нами не изучался.

Суммарная концентрация мономеров в реакционной смеси не является безразличной для течения процесса сополимеризации, и при прочих равных условиях повышение концентрации мономеров приводит к увеличению выхода сополимера и повышению его характеристической вязкости. Так, повышение суммарной концентрации мономеров с 0,125 *мол*

Таблица 5

Влияние соотношения мономеров в исходной смеси на сополимеризацию акрилонитрила с метилметакрилатом

Состав исходной смеси мономеров в мол. %		Выход сополимера в % от теорет.	[η]	Содержание азота в сополимере в %	Состав сополимера в мол. %	
акрилонитрила	метилметакрилата				акрилонитрила	метилметакрилата
100	0	61,5	0,270		100	0,0
90	10	46,5	0,125	16,67 16,93	76,7	23,3
80	20	70,1	0,100	11,64 11,55	59,5	40,5
70	30	45,1	0,075	8,78 8,81	48,4	51,6
60	40	40,0	0,078	7,11 7,28	41,4	58,6
50	50	58,5	0,073	6,45 6,57	38,2	62,8
40	60	66,6	0,030	5,41 4,97	31,3	68,7
30	70	55,0	0,035	3,44 3,53	22,7	77,3
20	80	66,5	0,028	2,43 2,31	15,6	84,4
10	90	74,4	0,010	1,46 1,40	9,9	90,1
0	100	64,0	0,013		0,0	100

в 100 *мл* толуола до 0,50 *мол* в том же объеме толуола привело к повышению выхода сополимера с 42,1 до 59,7% и увеличению характеристической вязкости с 0,038 до 0,063 (температура 60°, молярное соотношение мономеров 1 : 1, концентрация трибутилбора 2,5 мол. % от суммы мономеров, концентрация эфирата фтористого бора 25 мол. % от катализатора, продолжительность реакции 2 часа).

ВЫВОДЫ

Изучена сополимеризация акрилонитрила и метилметакрилата в толуоле в присутствии трибутилбора и эфирата фтористого бора и выяснено влияние различных факторов на течение процесса сополимеризации.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
21.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников и Л. С. Федорова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 236.
2. C. G. Overberger, R. J. Ehrig, D. Tanner, J. Amer. Chem. Soc. 76, 772 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 11

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

П. И. ЛЕВИН

СИНТЕЗ НИТРОМЕТАНА, МЕЧЕНОГО РАДИОАКТИВНЫМ УГЛЕРОДОМ

При изучении механизма окислительных реакций применение радиоактивных изотопов открывает новые возможности для изучения скорости образования и расходования промежуточных продуктов [1] и механизма гомогенного катализа [2]. Имея в виду изучить механизм инициирования нитрометаном окисления углеводородов, мы выполнили в настоящей работе синтез $C^{14}H_3NO_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез был проведен по схеме:

$$C^{14}H_3COOH + Cl_2 \rightarrow C^{14}H_2ClCOOH;$$

$$C^{14}H_2ClCOOH + NaOH \rightarrow C^{14}H_2ClCOONa + H_2O;$$

$$C^{14}H_2ClCOONa + NaNO_2 \rightarrow C^{14}H_2NO_2COONa + NaCl;$$

$$C^{14}H_2NO_2COONa + H_2O \rightarrow C^{14}H_3NO_2 + NaHCO_3.$$

Для синтеза монохлоруксусной кислоты было приготовлено 25 *г* ледяной уксусной кислоты с удельной активностью 2,4 *mCu/мол.* Хлорирование уксусной кислоты проводилось в маленькой колбе с обратным холодильником в присутствии красного фосфора при температуре кипящей водяной бани. Конец хлорирования определялся охлаждением реакционной колбы холодной водой: если реакция хлорирования прошла, то жидкость при встряхивании затвердевает.

Из смеси монохлоруксусная кислота выделялась перегонкой.

Во время перегонки собиралась фракция, кипящая при 150—200°. Выпавшие кристаллы отфильтровывались, а фильтрат снова перегонялся для выделения оставшейся в растворе монохлороуксусной кислоты. При второй перегонке собиралась фракция, перегоняющаяся при 170—200°. Выделенная монохлоруксусная кислота окончательно очищалась вторичной перегонкой. Из 25 *г* уксусной кислоты было получено 23 *г* $CH_2ClCOOH$, что составляет 58% от теорет. Кроме того, выделено 5 *г* непрореагировавшей уксусной кислоты, которую можно также использовать для синтеза. Температура кипения полученной монохлороуксусной кислоты равна 189,3°, т. пл. 61,8°, что близко совпадает с литературными данными.

Таблица

Вес осадка $BaCO_3$ в *мг*	Сосчитанная активность $BaCO_3$ в имп/мин.	Удельная активность $BaCO_3$ в имп/мин. *мг*
13,7	2118	670
12,2	2021	660
15,2	2212	680
23,4	2442	780
25,1	2400	710
23,1	2384	710
17,5	2291	690
17,9	2296	690
16,1	2185	660

Для получения нитрометана 23 *г* синтезированной монохлоруксусной кислоты помещалось в маленькую колбу Вюрца, добавлялось 23 *г* льда и смесь нейтрализовалась 40%-ным раствором едкого натра до появления слабо щелочной реакции на фенолфталеин. При нейтрализации температура должна поддерживаться не выше 20°, так как при более высокой температуре происходит частично образование натриевой соли гликолевой кислоты [3], что приводит к уменьшению выхода нитрометана. Затем к раствору добавлялось 15,5 *г* азотистокислого натрия, растворенного в 23 *мл* воды. Колба со смесью присоединялась к водяному холодильнику, и раствор нагревался до начала реакции, которая начиналась при 80° и сопровождалась выделением углекислого газа. Дальнейшее нагревание прекращалось, однако температура повы-

ималась за счет теплоты реакции до 90°. После прекращения реакции температура падала, и раствор снова подогревался. Для полного выделения нитрометана из жидкости перегонка велась до 110°. Образовавшийся нитрометан перегонялся вместе с водой и собирался в приемнике в виде тяжелого слоя, который отделялся от воды при помощи делительной воронки. К водной фракции добавлялась поваренная соль и отгонялся нитрометан. Объединенные фракции нитрометана высушивались хлористым кальцием и подвергались повторной перегонке. При этом отбиралась фракция, кипящая при 98—101,5°. Из 23 *г* монохлоруксусной кислоты получено 4,9 *г* нитрометана, что составляет 33% от теорет., выход же от взятой уксусной кислоты составляет 19,1%. Измеренные константы нитрометана равны: d_4^{20} 1,136; n_4^{20} 1,382 и совпадают с литературными данными.

Удельная активность нитрометана определялась сжиганием его на окиси меди до CO_2, которая превращалась в $BaCO_3$. Активность $BaCO_3$ определялась на торцовом счетчике. Удельная активность рассчитывалась по номограмме, построенной с учетом поглощения электронов осадком $BaCO_3$ в зависимости от его толщины [4]. В таблице приведены результаты определения удельной активности $BaCO_3$.

Из данных таблицы видно, что средняя удельная активность $BaCO_3$ равна 690 имп/мин. *мг*. Принимая коэффициент эффективности счетчика 10%, можно вычислить удельную активность нитрометана по уравнению:

$$\alpha = \frac{M_{BaCO_3} \cdot 690 \cdot 10 \cdot 61000}{M_{CH_3NO_2} \cdot 60 \cdot 3{,}7\ 10^7} = 0{,}6\ m\,Cu/\text{мол},$$

где M_{BaCO_3}, $M_{CH_3NO_2}$ — молекулярные веса углекислого бария и нитрометана. Так как при определении удельной активности применялся нитрометан, разбавленный нерадиоактивным в 3,7 раза, то удельная активность синтезированного нитрометана равняется 2,22 m Cu/*мол*. Общая активность синтезированного нитрометана равняется $I = \frac{4{,}9 \cdot 2{,}22}{61} = 0{,}18\ m$ Cu, исходная же общая активность уксусной кислоты равна 1mCu, и, следовательно, выход активности при синтезе нитрометана будет 18%.

Таким образом, выход нитрометана из уксусной кислоты (19,1%) и общей радиоактивности почти совпадают.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод получения нитрометана, меченого радиоактивным углеродом, из уксусной кислоты, меченой в метильной группе.
2. Произведено измерение удельной активности синтезированного нитрометана и показано, что выход нитрометана из уксусной кислоты совпадает с общей радиоактивностью полученного нитрометана.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
4.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, Ж. физ. химии 28, 1235 (1954).
2. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954.
3. Синтез органических препаратов, сбор. 1, ИЛ, М., 1949, стр. 303.
4. Получение и определение меченых атомов, ИЛ, М. 1948.

М. И. БАТУЕВ, А. А. АХРЕМ, А. Д. МАТВЕЕВА и И. Н. НАЗАРОВ

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИЙ ЦИС- И ТРАНС-2-МЕТИЛ-1-АЦЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНОЛОВ

В креслообразной форме циклогексана, в которой он преимущественно существует, каждый углеродный атом, как известно, обладает одной экваториальной и одной осевой связью С—Н; всего в кольце имеется шесть экваториальных (*e*) и шесть осевых (*a*) связей С—Н. В замещенных циклогексанах положение заместителя — осевое или экваториальное — влияет на его физические свойства, в частности — на энергию связей, на частоты колебаний, на межатомные расстояния входящих в заместитель групп атомов; вместе с тем конформация заместителя влияет на реакционную способность последнего [1,2].

В настоящей работе мы оптически исследовали конформации эпимерных 2-метил-1-ацетилциклогексанолов (I) и (II), полученных гидратацией соответствующих 2-метил-1-этинилциклогексанолов (III) и (IV) [2]:

CH_3 … O —($HC \equiv CH$ / KOH)→

(III) цис- (CH_3, $C \equiv CH$, OH) т. пл. 56—57° —(H_2O, $HgSO_4$ / H_2SO_4)→ (I) цис- (CH_3, $COCH_3$, OH) т. пл. 37—38°

(IV) транс- (CH_3, $C \equiv CH$, OH) —(H_2O, $HgSO_4$ / H_2SO_4)→ (II) транс- (CH_3, $COCH_3$, OH)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Физические свойства 2-метил-1-ацетилциклогексанолов (I), (II) приведены в таблице.

Таблица

Физические свойства 2-метил-1-ацетилциклогексанолов (I) и (II)

Наименование соединения	Т. кип. в °С (р в *мм* рт.ст.)	Т. пл. в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено
2-Метил-1-ацетилциклогексанол-цис (I)	92—93 (8)	37—38	1,0226	1,4735	42,83	43,10
2-Метил-1-ацетилциклогексанол-транс (II)	82—83 (10)	—	0,9974	1,4620	43,00	43,10

Спектры комбинационного рассеяния света снимались в жидкой фазе на отечественном трехпризменном спектрографе ИСП-51 со средней камерой от возбуждающей синей линии 4358 Å ртутной лампы *:

I. 2-Метил-1-ацетилциклогексанол-цис, $\Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 182(2*), 195 (2*), 252 (0), 265 (0), 338(2), 411(1*), 424(1*), 437(2*), 451(2*), 507(1), 534(1), 547(2*), 561(2*), 598(3), 618(0), 649(4), 690(4), 795(1), 810(2р), 837(2р), 857(1*), 874(1*), 965(3**), 982(3**), 1002(4*), 1012(4*), 1034(1), 1060(3*), 1074(3*), 1088(3*), 1118(2**), 1136(2**), 1156(2**), 1171 (2**), 1208(2), 1224(2), 1261(4*), 1274(5*), 1300(2**), 1315(2**), 1332(1**), 1345(2**), 1361(2**), 1442(7*дв), 1457(3*), 1468(4*), 1691(4**), 1702(2**), 1713(1**), 2861(6*), 2886(1*), 2899(2*), 2915(10*), 2929(10*), 2943(9*), 2954(4*), 2975(4*), 3010(2*), 3394—3524(3, полоса).

II. 2-Метил-1-ацетилциклогексанол-транс, $\Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 166(3*), 180(3*), 256 (3** ш, дв.), 271 (2**), 291(0), 303(0*), 317(2*ш.), 377(2**), 387(2**), 397(2**) 426(4), 475(4), 511(3), 556(3 дв), 602(4ш), 692(10), 807(4), 825(5), 859(4), 895(2*), 910(2*), 965 (5), 992(5), 1016(5), 1067(6), 1092(3), 1132(4), 1152(5*), 1164(5*), 1213(4), 1233(4), 1268(6ш), 1333(4*), 1351(4*), 1439(9**), 1451(9**), 1465(9**), 1704(7), 2656(1*), 2673(1*), 2690(1*), 2717(1**), 2753(1**), 2858(6*), 2897(2*), 2919(6*), 2929(10*), 2943(10*), 2976(4*), 3013(2*), 3450—3509(4, полоса).

* Обозначения при интенсивностях: ш—широкая линия, р—резкая линия, дв—двойная линия; звездочками обозначены линии, расположенные на фоне, общем с соседними линиями, обозначенными тем же числом звездочек.

Обычно конформации определяются по взаимному положению наибольших заместителей, в данном случае — ацетильной и метильной группы. При креслообразной форме циклогексанового кольца * можно различать две цис- и две — транс-конформации исследуемых соединений:

Цис, *ае*

Цис, *ea*

Транс, *ee*

Транс, *aa*

Выясним, какие из этих конформаций являются преимущественными в исследуемых веществах.

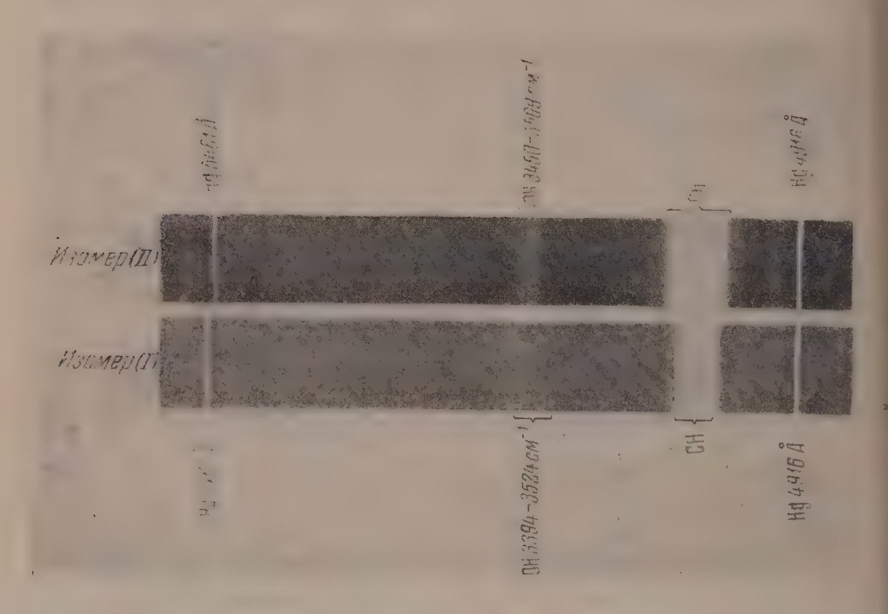
Пульсирующая частота колебаний кольца транс-формы ортозамещенных циклогексанов, как правило, выше, чем цис-формы [1]. В соединении (II) эта частота равна 692 *см*$^{-1}$, в соединении (I) она равна 649 *см*$^{-1}$. Следовательно, по указанному признаку соединение (I) является цис-формой, соединение (II)—транс-формой. Но если в спектре соединения (II) нет и следов частоты 649 *см*$^{-1}$, то в спектре соединения (I) наряду с отмеченной выше частотой 649 *см*$^{-1}$ имеется также и частота 690 *см*$^{-1}$, близкая по интенсивности к первой. Это указывает на вероятное присутствие в соединении (I), кроме конформаций с частотой пульсирующего колебания кольца 649 *см*$^{-1}$, также и других конформаций, характеризующихся частотой пульсирующего колебания кольца 690 *см*$^{-1}$. Причиной этого может быть подмесь соединения (II) и других возможных конформаций с той же частотой пульсирующего колебания кольца. Появление в соединении (I) подмеси других конформаций объясняется, по-видимому тем, что спектр соединения (I) (т. пл. 37—38°) снимался в расплавленном переохлажденном состоянии (при 25°), в котором могли осуществиться конверсионные переходы преимущественной конформации в другие.

Это предположение подтверждается также данными о частотах связи C=O. В спектре соединения (II) частота C=O представлена одной линией 1704 (7) *см*$^{-1}$, в спектре соединения (I)— тремя линиями — 1691 (4), 1702(2), 1713(1) *см*$^{-1}$. Наиболее итенсивная из них (1691*см*$^{-1}$) характеризует преимущественную конформацию соединения (II), остальные две — подмеси других конформаций, в том числе — соединения (II). Согласно [1, 3], более высокая частота связи C=O в преимущественной конформации соединения (II) (1704 *см*$^{-1}$) сравнительно с частотой связи C=O в преимущественной конформации соединения (I) (1691 *см*$^{-1}$) указывает на то, что в соединении (II) ацетильная группа находится в экваториальном положении (конформация *ee*), а в преимущественной конформации соединения (I) — в осевом (конформация *ae*).

Сказанное подтверждается также данными о частотах гидроксильной группы. У обоих соединений гидроксильная группа включена во внутримолекулярную водо-

* При комнатной температуре эта форма присутствует в подавляющем количестве; в таутомерной смеси с ней в весьма небольшом количестве присутствует ваннообразная форма, доля которой с повышением температуры возрастает.

родную связь, что находит отражение в резком сужении полосы гидроксила [4], особенно у соединения (II) ($\sim$59 $см^{-1}$). У соединения (I) она шире ($\sim$130 $см^{-1}$), более чем в два раза, причем низкочастотный край ее ($\sim$3394 $см^{-1}$) у соединения (I) ниже, чем у соединения (II) ($\sim$3450 $см^{-1}$) на 56 $см^{-1}$ (см. фигуру). Это указывает, согласно [1], на более кислотный характер гидроксила преимущественной конформации соединения (I) сравнительно с гидроксилом соединения (II) и, следовательно, на экваториальное его положение в (I) и осевое в (II). Отметим, что более кислотная гидроксильная группа преимущественной конформации *ae* соединения (I), обуславливая бо-



Спектры комбинационного рассеяния света цис- и транс-2-метил-1-ацетилциклогексанолов

лее сильную водородную связь со связью C=O, способствует более значительному понижению частоты последней (следовательно, увеличению ее длины, понижению энергии), чем в конформации *ee* соединения (II):

$\sim$3394 — 3524 ($\sim$130 $см^{-1}$) | $\sim$3450 — 3509 ($\sim$59 $см^{-1}$)

(I) *ae*: R–C(–O–H···O=C, 1691)–CH_3 (R—остаток молекулы) (II) *ee*: R–C(–O–H···O=C, 1704)–CH_3

На основании опытов по ацетилированию изомерных 2-метил-1-ацетилциклогексанолов (I) и (II) двумя из нас [2] и [5] было высказано предположение об экваториальном положении гидроксильной группы в цис-изомере (I) и осевом в транс-изомере (II) в связи с тем, что соединение (I) ацетилируется в более мягких условиях, чем соединение (II). Настоящая работа вместе с [1], подтвердив это предположение, дает ему физическое обоснование.

ВЫВОДЫ

2. Метил-1-ацетилциклогексанол в цис-конфигурации существует в виде преимущественной конформации *ae*, в транс-конфигурации — в виде конформации *ee*.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР
и Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
8.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Батуев, А. А. Ахрем, А. Д. Матвеева и И. Н. Назаров, Докл. АН СССР, **117**, 423 (1957); **120**, 779 (1958).
2. И. Н. Назаров и А. А. Ахрем, Ж. общ. химии 28, 1791 (1958).
3. D. Barton, R. Cookson, Quart. Rev. 10, 44 (1956).
4. М. И. Батуев, Докл. АН СССР 28, 423 (1940); 40, 315 (1943); **47**, 10 (1945).
5. J. Pasquel, I. Sistare, A. Regas, J. Chem. Soc. **1949**, 1943; H. Orloff, Chem. Rev. **54**, 347 (1954).

М. И. БАТУЕВ и А. Д. МАТВЕЕВА

СПЕКТР КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ГЕКСАХЛОРБУТАДИЕНА

Гексахлорбутадиен — $Cl_2C = C(Cl)—(Cl)C{=}CCl_2$ — не может существовать в плоской цисоидной форме, так как в этом случае два из четырех его крайних атомов хлора сблизились бы до расстояния в ~1,7 Å, тогда как в молекуле хлора — Cl_2 — межатомное расстояние составляет 1,98 Å [1]. Отсутствие цисоидной формы подтверждается и химически: гексахлорбутадиен не вступает в реакцию диенового синтеза, для которого, как известно, необходимо, чтобы диен находился в цисоидной форме [2]. Энергетические и другие соображения указывают на вероятный неплоский характер молекулы: одна половина молекулы, по-видимому, выведена из плоской цисоидной формы на ~82°; в этом случае система обладает минимумом потенциальной энергии [1]. Представляет интерес выявить влияние сопряжения двойных связей в гексахлорбутадиене на некоторые аспекты строения этой молекулы.

При исследовании углеводородных молекул с сопряженными кратными связями в качестве эталонов, с которыми делаются сравнения параметров связей СС названных молекул, принимаются обычно связи СС в этане, этилене, ацетилене: порядки связей СС в этих соединениях считаются соответственно равными 1, 2, 3 [3]: длины связей СС с увеличением порядка связи сокращаются, а их частоты колебаний и энергии возрастают (табл. 1).

Таблица 1

Связь СС	Единица измерений	$H_3C—CH_3$	$H_2C{=}CH_2$	$HC{\equiv}CH$
Порядок [3]	Условные единицы	1	2	3
Длина [4]	в Å	1,55	1,353	1,205
Частота колебаний [5]	$см^{-1}$	992	1621	1974
Энергия [6]	*ккал/мол*	83	110	145

Таблица 2

Связь СС	Единица измерений	$Cl_3C—CCl_3$	$Cl_2C{=}CCl_2$
Порядок	Условные единицы	1	2
Длина [4]	в Å		1,38
Частота колебаний [5]	$см^{-1}$	854	1571

Ввиду характеристичности кратных связей, указанное выше взаимное изменение их параметров является закономерностью: с увеличением энергии этих характеристических связей всегда уменьшается их длина и увеличивается частота колебаний и, напротив, с уменьшением энергии этих связей всегда увеличивается их длина и уменьшается частота колебаний. Благодаря этой закономерности по тому или иному параметру характеристической связи можно делать соответствующие суждения о других

ее параметрах, если непосредственные данные об этих последних отсутствуют или являются слишком неточными [7]. В этом отношении при современном уровне техники особенно значительной точностью обладают оптические измерения колебательных частот, опираясь на которые для характеристических связей можно делать соответствующие суждения о других их параметрах (длинах, энергии) *.

Конечно, все сказанное относится и к системам $Cl_2C{=}C(Cl){-}(Cl)C{=}CCl_2$, $Cl{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}Cl$, в которых связи $C{=}C$, $C{\equiv}C$ являются характеристическими. Однако по отношению к ним за эталоны сравнения, естественно, следует принимать гексахлорэтан ($Cl_3C{-}CCl_3$), тетрахлорэтилен ($Cl_2C{=}CCl_2$), дихлорацетилен ($ClC{\equiv}CCl$). В настоящее время еще нет всех данных о параметрах связей СС в этих соединениях, соответствующих приведенным выше для углеводородных молекул. Ниже приведены имеющиеся сведения для СС-связей гексахлорэтана и тетрахлорэтилена (табл. 2).

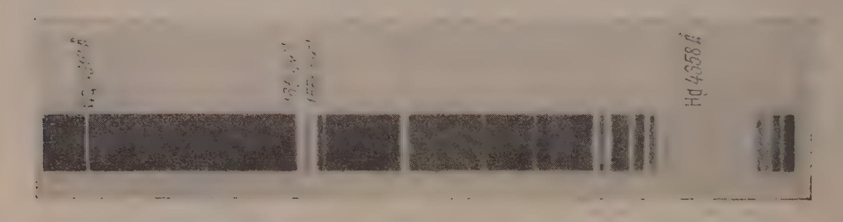
Как видно из сравнения этих данных с предыдущими, атомы хлора удлиняют связи $C{-}C$ и $C{=}C$ в гексахлорэтане и тетрахлорэтилене сравнительно с этаном и этиленом; вместе с тем они понижают частоты их колебаний, а следовательно, и энергии этих связей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В отношении $Cl_2C{=}C(Cl){-}(Cl)C{=}CCl_2$ в литературе нет данных о длинах связей СС. Нами снят спектр комбинационного рассеяния света этого соединения на отечественном спектрографе ИСП-51 со средней камерой от возбуждающей синей линии 4358 Å и от фиолетовой линии 4047 Å ртутной лампы **:

$\Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 77(5), 126(4ш), 177(4), 200(7), 239(6), 287(2*), 298(5*), 378(5**), 389(5**), 427(10), 564(2*)—578(2*)—585(3*)—594(3*) (линии на полоске), 657(5р), 781(1*), 793(3*), 807(1*), 855(4), 942(3), 983(3ш), 1170(6*), 1183(2*), 1566(7ш), 1611 (10ш), 1711(0), 1880(1), 1962(1 дв).

Составные частоты и обертоны: 585(287 + 298), 594(298 × 2), 855 (427 × 2), 1711(855 × 2), 1880(942 × 2), 1962(983 × 2) и др. (фигура). Этот спектр подтверж-



дает ранее опубликованный [1], внося, однако, в него дополнения в виде ряда новых линий, являющихся как основными частотами, так и обертонами, составными частотами (564, 578, 594, 781, 807, 1183, 1711, 1880, 1962). Наиболее примечательной чертой этого спектра является появление в нем двух частот в области частот двойных связей, указывающее на взаимодействие последних,— 1566 и 1611 *см*$^{-1}$. Первая частота характеризует антисимметричное (→ = ⇄ = →), вторая — симметричное (← = ⇄ = →) колебание двойных связей. Если частота антисимметричного колебания $C{=}C$ в гексахлорбутадиене (1566 *см*$^{-1}$) находится на уровне частоты

* Так, в связях $C{=}C$, $C{\equiv}C$ углеродные атомы уже весьма значительно сближены, дальнейшему их сближению начинают сильно мешать силы отталкивания, резко возрастающие на укороченных расстояниях. Вследствие этого кривая колебательной частоты (ордината) связей $C{=}C$, $C{\equiv}C$ круто поднимается вверх с уменьшением межатомного расстояния (абсцисса). Значительному повышению колебательных частот этих связей (особенно $C{\equiv}C$) соответствует лишь незначительное сокращение межатомного расстояния, непосредственное измерение которого при современном уровне соответствующей измерительной техники затрудняется ввиду того, что эта величина лежит в пределах ошибок опыта. Напротив, оптические измерения изменений частот колебаний в этих случаях лежат слишком далеко за пределами ошибок опыта; например частота колебаний $C{\equiv}C$ диацетилена повышена на 209 *см*$^{-1}$ сравнительно с частотой колебаний $C{\equiv}C$ в ацетилене при возможной ошибке измерения этих частот всего лишь примерно в ± 3 *см*$^{-1}$. Опираясь на такого рода данные, можно делать надежно обоснованные непосредственным физическим экспериментом сравнительные заключения о подлинных изменениях длин рассматриваемых характеристических связей.

** Обозначения при интенсивностях: ш — широкая линия, р — резкая линия, дв — двойная линия; звездочками обозначены линии, расположенные на фоне, общем с соседними линиями, обозначенными тем же числом звездочек.

колебания C=C в тетрахлорэтилене (1571 $см^{-1}$), то частота симметричного колебания в гексахлорбутадиене (1611 $см^{-1}$) весьма значительно (на 40 $см^{-1}$) превышает частоту колебания C=C в тетрахлорэтилене, как и усредненная (1589 $см^{-1}$) из двух колебаний частота (на 18 $см^{-1}$). Это указывает на то, что в гексахлорбутадиене связи C=C, по-видимому, существенно сокращены сравнительно с эталонной связью C=C в тетрахлорэтилене. Частота колебания C—C в гексахлорбутадиене (1170 $см^{-1}$) значительно выше, чем в гексахлорэтане (854 $см^{-1}$), т. е. центральная единичная связь C—C в гексахлорбутадиене также существенно сокращена сравнительно с длиной ее в эталонном соединении — гексахлорэтане.

ВЫВОДЫ

Сопряжение двух двойных связей в гексахлорбутадиене приводит к сокращению длин связей C—C и C=C, т. е. к некоторому сжатию всей молекулы.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
8.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Kohlrausch, H. Wittek, Ber. 75, 227 (1942).
2. O. Fruhrith, Ber. 74, 1700 (1941).
3. C. Coulson, Valence, Oxford, 1953, Proc. Roy. Soc. A207, 91 (1951); A169, 413 (1939); Состояние теории химического строения в органической химии. Доклад комиссии Отд. хим. н. АН СССР, Изд. АН СССР, 1954.
4. P. Allen, E. Sutton, Acta Crystallogr, 3, 46 (1950).
5. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, М., 1952.
6. Т. Коттрелл, Прочность химических связей, ИЛ, М., 1956.
7. М. И. Батуев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1329; Ж. общ. химии, 26, 1888 (1956); 27, 876 (1957) и др.

Б. А. АРБУЗОВ и Э. Н. УХВАТОВА

О РЕАКЦИИ ТРИАЛКИЛФОСФИТОВ С ХЛОРИСТЫМ НИТРОЗИЛОМ И ХЛОРИСТЫМ НИТРИЛОМ

При взаимодействии триалкилфосфитов с хлористым нитрозилом или хлористым нитрилом, при протекании реакции по схеме перегруппировки Арбузова, можно было ожидать интересных продуктов (I) и (II)

$$(RO)_3P + NOCl \rightarrow (RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P} - N = O + RCl; \qquad (I)$$

$$(RO)_3P + NO_2Cl \rightarrow (RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P} - NO_2 + RCl. \qquad (II)$$

Известно, что хлористый нитрозил может, кроме реакции нитрозирования, приводить к окислению или хлорированию [1]. Аналогичных реакций можно ожидать и от хлористого нитрила [2].

Как показал опыт взаимодействия триалкилфосфитов с хлористым нитрозилом или хлористым нитрилом, преобладающим направлением реакции является окисление триалкилфосфитов в соответствующие фосфаты. В случае триэтилфосфита, кроме триэтилфосфата, при хлористом нитриле была выделена в небольшом количестве фракция, отвечающая как по константам, так и по анализу тетраэтилпирофосфату. В случае хлористого нитрозила была выделена близкая фракция, содержащая, однако, меньшее количество фосфора. В случае высших гомологов фосфитов выделить пирофосфаты не удалось, так как перегонка высококипящих продуктов реакции приводит к разложению.

Образование пирофосфата происходит, вероятно, по следующей схеме: хлористый нитрозил или хлористый нитрил окисляют триэтилфосфит до триэтилфосфата и частично хлорируют триэтилфосфит с образованием хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты. Последний, взаимодействуя с триэтилфосфатом, дает тетраэтилпирофосфат

$$(RO)_3P + Cl_2 \rightarrow (RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P} - Cl + RCl,$$

$$(RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P} - Cl + RO - \underset{\underset{O}{\|}}{P}(-OR)_2 \rightarrow (RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P} - O - \underset{\underset{O}{\|}}{P} - (OR)_2 + RCl.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие хлористого нитрозила на триэтилфосфит. В 26,6 г триэтилфосфита, помещенного в колбу Арбузова, пропускался хлористый нитрозил [3] (10,5 г). Происходила экзотермическая реакция. Под конец реакционная смесь нагревалась на водяной бане 1 час. В результате перегонок было выделено 14,3 г (49,1% от теорет.) триэтилфосфата, окрашенного в золотистый цвет, с т. кип. 62,5—63° (1 мм); n_D^{20} 1,4054; d_0^{20} 1,0726; найдено *MR* 41,66; вычислено *MR* 42,42; вычислено *M* 182,2; найдено *M* 182,0 (криоскопически в бензоле)

Найдено %: P 17,0; C 40,45; H 8,40
$C_6H_{15}O_4P$. Вычислено %: P 17,02; C 39,54; H 8,29

Из высших фракций выделено 2 г вещества с т. кип. 131° (1 мм), n_D^{20} 1,4182; d_0^{20} 1,1576; вычислено для $C_8H_{20}O_7P_2$ P 21,37%; найдено P 19,92%.

Действие хлористого нитрила на триэтилфосфит. В 13 г триэтилфосфита было пропущено 6,3 г хлористого нитрила [4]. Происходила экзотермическая реакция. Под конец реакции колба нагревалась на водяной бане 1 час. В результате перегонок было выделено 9 г (63,3% от теорет.) триэтилфосфата с т. кип. 66,5—67° (0,5 мм); n_D^{20} 1,4052; d_0^{20} 1,0760; найдено *MR* 41,52; найдено *M* 184,0 (криоскопически в бензоле); найдено P 17,11%. Кроме того, из высших фракций было выделено небольшое количество тетраэтилпирофосфата с т. кип. 128° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4207; найдено P 21,36.

Действие хлористого нитрозила на трипропилфосфит. В 60,4 г трипропилфосфита пропускался хлористый нитрозил (19 г). После окончания экзотермической реакции смесь нагревалась 1 час на водяной бане. В результате перегонок было выделено 40,6 г (62,4% от теорет.) трипропилфосфата с т. кип. 87,5—88° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4173; d_0^{20} 1,0091; найдено *MR* 55,93; вычислено для $C_9H_{21}O_4P$; *MR* 56,27; найдено *M* 227,8; вычислено *M* 224,3.

Найдено %: C 49,40; H 9,66; P 14,19
$C_9H_{21}O_4P$. Вычислено %: C 48,19; H 9,43; P 13,83

Действие хлористого нитрозила на трибутилфосфит. В 51,9 г трибутилфосфита пропускался хлористый нитрозил (13,6 г). После окончания экзотермической реакции продукт нагревался на масляной бане до 150—180° 1 час. После перегонки было выделено 28,6 г (55,2% от теорет.) трибутилфосфата с т. кип. 105,5—106° (0,5 мм); n_D^{20} 1,4265; d_0^{20} 0,9835; найдено *MR* 69,46; вычислено для $C_{12}H_{27}PO_4$ *MR* 70,13; найдено *M* 259,2; вычислено 266,4.

Найдено %: C 54,54; H 10,30; P 11,71
$C_{12}H_{27}PO_4$. Вычислено %: C 54,10; H 10,21; P 11,67.

Действие хлористого нитрила на трибутилфосфит. При пропускании 18,2 г хлористого нитрила в 55,8 г трибутилфосфита происходила экзотермическая реакция. Под конец колба нагревалась до 130—150° 2 часа. После перегонки было получено 40 г (50,9% теорет.) трибутилфосфата с т. кип. 105,5—106,5° (0,5 мм); n_D^{20} 1,4278; d_0^{20} 0,9891; найдено *MR* 69,25; вычислено для $C_{12}H_{27}O_4P$ *MR* 70,13; найдено P 11,53%.

ВЫВОДЫ

1. При действии на триалкилфосфиты хлористого нитрозила или хлористого нитрила происходит окисление до триалкилфосфатов.
2. В случае триэтилфосфита в обоих случаях выделено также небольшое количество тетраэтилпирофосфата.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
26.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. L. J. Beckham, W. A. Fessler and M. A. Kise, Chem. Rev., 48, 353 (1951); А. П. Терентьев и Л. А. Яновская, Реакции и методы исследования органических соединений, т. 6, М., 1957, стр. 75.
2. M. J. Collis, F. P. Gintz, D. R. Goddard, E. A. Hebdon, G. F. Minkoff, J. Chem. Soc. 1958, 438.
3. L. Vanino, Handbuch der praparativen Chemie, т. I, 1925, стр. 170.
4. Руководство по препаративной неорганической химии, под редакцией Г. Брауэра, ИЛ, М., 1956, стр. 253.

Д. Н. АНДРЕЕВ и Э. В. КУХАРСКАЯ

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ КЕТОНОВ СУХОЙ ПЕРЕГОНКОЙ СОЛЕЙ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Конденсация солей органических кислот широко используется в органической химии как метод получения разнообразных кетонов. Для получения же кремнеорганических кетонов эта реакция ранее не применялась. Возможность осуществления этой реакции с кремнеорганическими кислотами была нами проверена на примере конденсации кальциевых солей двух кислот — триметилсилилпропионовой (I) и метилдиэтилсилилпропионовой (II). Было установлено, что эта реакция позволяет получать кремнеорганические кетоны симметричного строения при использовании солей кремнеорганической кислоты, а при конденсации смеси солей кремнеорганической и органической кислот — кетоны несимметричного строения. Так, например, при сухой перегонке кальциевых солей кислот (I) и (II) с выходами в 22,8 и 28,3% были получены соответствующие симметричные кетоны — 2,2,8,8-тетраметил-2,8-дисиланонанон-5 (III) и 3,9-диметил-3,9-диэтил-3,9-дисилаундеканон-6 (IV):

$$[R_3SiCH_2CH_2COO]_2Ca \rightarrow R_3SiCH_2CH_2COCH_2CH_2SiR_3 + CaCO_3.$$

При нагревании же смеси кальциевой соли одной из этих кислот с кальциевой солью изомасляной кислоты были получены несимметричные кетоны — 2,2,6-триметил-2-силагептанон-5 (V), выход 13% и 3,7-диметил-3-этилсилаоктанон-6 (VI), выход 15,7%:

$$[R_3SiCH_2CH_2COO]_2Ca + [(CH_3)_2\,CHCOO]_2\,Ca \rightarrow 2R_3SiCH_2CH_2CCCH(CH_3)_2 + 2CaCO_3.$$

Одновременно с указанными несимметричными кетонами в последнем случае получались также симметричные кремнеорганические кетоны (III) и (IV) и диизопропилкетон. В результате выполненного исследования установлено, что γ-кремнеорганические кислоты в этой реакции ведут себя аналогично органическим и при перегонке их кальциевых солей дают кетоны с выходами того же порядка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,2,8,8-Тетраметил-2,8-дисиланонанон-5 (III). 30 *г* (0,09 *мол*) кальциевой соли кислоты (I) нагревались в стеклянной реторте. Получено 16,2 *г* жидкости бурого цвета. Фракционированием в вакууме выделено 6,0 *г* (выход 22,8%) кетона (III) с т. кип. 112—113° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4447; d_4^{20} 0,8490; найдено *MR* 72,19; вычислено *MR* 72,32. 2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 143°

Найдено %: N 13,57; 13,71; Si 13,66; 13,77
$C_{17}H_{30}Si_2O_4N_4$. Вычислено %: N 13,64; Si 13,67

3,9-Диметил-3,9-диэтил-3,9-дисилаундеканон-6 (IV). 45,6 *г* (0,12 *мол*) кальциевой соли кислоты (II) нагревались в реторте. Получено 22,0 *г* окрашенного конденсата. Фракционированием выделено 9,8 *г* (выход 28,3%) кетона (IV) с т. кип. 146—149° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4573; d_4^{20} 0,8618; найдено *MR* 90,71; вычислено *MR* 90,84. 2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 82—83°

Найдено %: N 12,47; 12,45; Si 12,04; 12,08
$C_{21}H_{38}Si_2O_4N_4$. Вычислено %: N 12,00; Si 12,03

2,2,6-Триметил-2-силагептанон-5 (V). Смесь 32,8 *г* (0, 1 *мол*) кальциевой соли кислоты (I) и 64,2 *г* (0,3 *мол*) кальциевой соли изомасляной кислоты нагревалась в реторте. Фракционированием 29,8 *г* конденсата выделено: 6 *г* (выход 18%) диизопропилкетона, 6,7 *г* (выход 29%) кетона (III) и 4,6 *г* (выход 13%) кетона (V). Кетон (V) имеет т. кип. 62—64° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4312; d_4^{20} 0,8442; найдено *MR* 52,86; вычислено *MR* 53,43. 2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 80—82°

Найдено %: N 16,00; 15,81; Si 7,68; 7,50
$C_{15}H_{24}SiO_4N_4$. Вычислено %: N 15,89; Si 7,96

3,7-Диметил-3-этил-3-силаоктанон-6 (VI). Нагреванием в реторте смеси 38,5 *г* (0,1 *мол*) кальциевой соли кислоты (II) и 64,2 *г* (0,3 *мол*) кальциевой соли изомасляной кислоты получено 38,3 *г* жидких продуктов конденсации. Фракционированием выделено: 12,1 *г* (выход 36,3%) диизопропилкетона, 3,9 *г* (выход 13,6%) кетона (IV) и 6,3 *г* (выход 15,7%) кетона (VI) с т. кип. 102,5—104° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4496; d_4^{20} 0,8498; найдено *MR* 63,31; вычислено *MR* 62,69. 2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 89°

Найдено %: N 14,70; 14,55; Si 7,47; 7,21
$C_{17}H_{28}SiO_4N_4$. Вычислено %: N 14,71; Si 7,37

ВЫВОДЫ

1. Сухая перегонка кальциевых солей γ-кремнеорганических кислот может являться методом синтеза кремнеорганических кетонов симметричного строения.

2. Сухой перегонкой смеси кальциевых солей кремнеорганической и органической кислот можно получать кремнеорганические кетоны несимметричного строения.

Институт химии силикатов Академии наук СССР

Поступило 13.V.1958

М. И. КАБАЧНИК и П. А. РОССИЙСКАЯ

О РЕАКЦИИ ТРИАЛКИЛФОСФИТОВ С ФОСГЕНОМ

В № 1 журнала за 1957 г. была опубликована наша статья «О реакции хлорацетилхлорида, трихлорацетилхлорида и фосгена с триалкилфосфитами», в которой мы сообщали, что при реакции фосгена с триалкилфосфитами образуются хлорформилфосфиновые эфиры $ClCOPO(OCH_3)_2$ [1]. При повторении этой реакции эти результаты не подтвердились. На самом деле, при реакции фосгена с триметилфосфитом образуется, с выделением окиси углерода, диметилхлорфосфат:

$$COCl_2 + P(OCH_3)_3 = CH_3Cl + CO + ClPO(OCH_3)_2.$$

Поскольку в этой реакции не был получен предполагаемый хлорформилфосфиновый эфир, то природа продуктов последующих его превращений, описанных в той же статье, также не соответствует приведенным формулам и остается неясной.

В 24,8 *г* (0,2 *мол*) триметилфосфита пропускался ток сухого хлора при —5—8° до исчезновения запаха фосфита. После разгонки в вакууме получено 17,6 *г* вещества с т. кип. 65—67° (11 *мм*); n_D^{20} 1,4167; d_4^{20} 1,3286; найдено *MR* 27,34; вычислено *MR* 27,03

Найдено %: C 16,66; 16,72; H 4,32; 4,35; P 21,07; 21,14
$C_2H_6PO_3Cl$. Вычислено %: C 16,61; H 4,15; P 21,47

Литературные данные для диметилхлорфосфата [2] т. кип. 60° (4 *мм*)

Диметиланилидофосфат, полученный обычным способом, имел т. пл. 88—89°.

Найдено %: C 48,18; 47,97; H 6,00; 6,13; P 15,46; 15,21
$C_8H_{12}PO_3$. Вычислено %: C 47,76; H 5,96; P 15,43

Смешанная проба с заведомым диметиланилидофосфатом депрессии температуры плавления не дала (88,5—89°) [3].

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 4.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник и П. А. Российская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 48.
2. G. M. Kosolapoff, Organophosphorous Compounds, N· Y. I. Wielley; London, Charman und Kall, 1950, 242.
3. H. McCombie, B. C. Saunders, G. I. Stacey, J. Chem. Soc. 1954, 921.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 11

ХРОНИКА

ОБЩЕЕ СОБРАНИЕ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ НАУК СССР ОТ 22—23 МАЯ 1958 г.

22—23 мая 1958 г. в конференц-зале Института органической химии АН СССР состоялось очередное общее собрание Отделения химических наук АН СССР. Собрание открыл академик-секретарь Отделения химических наук акад. Н. Н. Семенов. Вступительную речь он посвятил историческому решению Майского пленума ЦК КПСС. Указав что: «Это решение превосходит все наши ожидания, это огромный праздник химии, но оно возлагает также на всех химиков нашей страны огромную ответственность..», акад. Н. Н.Семенов сообщил общему собранию о той работе, которая уже проводится Отделением и Президиумом Академии наук, и о важнейших задачах, которые предстоит решить. Надо помочь промышленности быстрее освоить то, что уже есть за рубежом, но нельзя довольствоваться этим. Главная задача Академии наук — создание нового, поиски новых путей, новых научных и технологических возможностей. Особое внимание следует уделить вопросам правильной организации внедрения достижений науки в промышленность. Без решения этой задачи в масштабе всей страны нельзя добиться больших успехов. Необходимо усилить связь с предприятиями и совнархозами, а также организовать пилотные установки в Академии наук. Изложив конкретные задачи, стоящие перед отдельными институтами Отделения, докладчик призвал каждого работника института активно включиться в решение этих задач.

Выступление академика-секретаря Отделения получило широкий отклик. С конкретными предложениями по ряду вопросов выступили академики: А. В. Топчиев, С. И. Вольфкович, А. Н. Фрумкин, М. М. Шемякин, члены-корреспонденты АН СССР: Н. И. Никитин, И. А. Казарновский, С. З. Рогинский, д-р хим. наук А. В. Киселев и др. Принято решение посвятить одну из ближайших сессий Отделения химических наук специально вопросу развития химии в свете решений Майского пленума ЦК КПСС.

Затем были заслушаны научные сообщения. Интересные результаты сообщил акад. В. И. Спицын в докладе на тему «Влияние радиоактивных излучений на физико-химические свойства твердых веществ». Автор доклада и его сотрудники (И. Е. Михайленко, В. Г. Фиников, В. В. Громов и др.) исследовали влияние радиоактивного излучения на скорость изотопного обмена, адсорбционную активность и другие свойства твердых тел. Скорость изотопного обмена серы при высокой температуре (840°) между твердым сульфатом калия, меченым S^{35}, и газообразным серным ангидридом зависит от удельной радиоактивности препарата K_2SO_4. При повышении удельной радиоактивности от 0,01 до 2 *m* Cu/*г* скорость изотопного обмена в указанной системе возрастет приблизительно в 6 раз. Дальнейшее увеличение удельной радиоактивности K_2SO_4 до 10 -20 *m* Cu/*г* приводит к уменьшению скорости изотопного обмена.

Аналогичные результаты дало изучение скорости изотопного обмена кислорода в системе Na_2SO_4—O_2 при высокой температуре (680—780°). Газообразный кислород был помечен O^{18}, а препарат Na_2SO_4 содержал различные количества радиоактивного изотопа серы S^{35}. Скорость изотопного обмена измерялась масс-спектрометрическим путем. Повышение удельной радиоактивности Na_2SO_4 до 1 *m* Cu/*г* ускоряет обмен, а дальнейшее увеличение радиоактивности замедляет его. Обнаружена зависимость величины адсорбции красителей осадком сульфата бария от содержания в последнем S^{35}. А. А. Баландин, В. И. Спицын, Н. П. Добросельская и И. Е. Михайленко установили, что скорость реакции дегидратации циклогексанола на катализаторе, состоящем из смеси $MgSO_4$ и Na_2SO_4, увеличивается при введении в катализатор возрастающих количеств радиоактивной серы S^{35}. Наблюдаемые эффекты, по-видимому, связаны с изменениями в кристаллической решетке, которые происходят под влиянием радиоактивного излучения и приводят к увеличению химической активности поверхности твердых тел. Описанные явления, вероятно, могут иметь разнообразные практические применения. Доклад вызвал оживленную дискуссию.

Член-корр. АН СССР В. М. Вдовенко сделал сообщение на тему: «Исследование распределения нитратов некоторых радиоактивных элементов между двумя не-

смешивающимися растворителями». В современной радиохимии для выделения радиоактивных изотопов широко применяются процессы экстракции, основанные на распределении радиоактивных элементов между двумя несмешивающимися растворителями. Извлечение органическими растворителями незаряженных неорганических комплексов, часто в форме ацидокомплексов, является одним из основных методов выделения радиоактивных изотопов. В докладе представлены результаты систематических исследований по распределению нитратов уранила, нептунила и плутонила и дана характеристика распределения ряда нитратов других элементов между водными растворами и некоторыми кислородсодержащими органическими растворителями. Автору удалось установить ряд интересных и важных для практики закономерностей, связывающих эффективность высаливающего действия нитратов не только с концентрацией нитрат-иона, но также со свойствами вводимого в раствор катиона (радиусом, величиной заряда).

Результаты проведенных исследований открыли возможность применения экстракционного метода для выделения урана и плутония из водных растворов и очистки их от осколочных элементов. Разработаны основные принципы экстракционного метода переработки облученного урана, где в качестве экстрагента был избран взрывобезопасный растворитель. Процессы распределения изучались в присутствии высаливателя — нитрата кальция. Применение этого процесса позволяет выделить из облученного урана примерно 99% плутония, очистив его от активности в 80 000 раз, по сравнению с начальной, а также выделить более 99% урана, очистив его от осколочных элементов в миллион раз.

Акад. А. А. Б а л а н д и н в докладе: «Новые данные о структурном и энергетическом соответствии в катализе» отметил, что «при реализации Майского пленума ЦК КПСС катализ будет иметь исключительно важное значение». Сделав краткий обзор современного состояния, он перешел к изложению результатов работ, направленных на развитие мультиплетной теории катализа. Мультиплетная теория имеет две стороны — структурную и энергетическую. В работах 1956—1957 гг. получены следующие результаты по структурным факторам в катализе. Гидрирование молекул сложной формы, не укладывающихся на плоскость,— производных триптицена и диантрилендибензохинона, на никеле показало, что активные центры являются выступами, увенчанными гранью, на которую укладывается реагирующая часть молекулы. Данный метод позволяет оценить размеры активных центров.

Исследование кинетики дегидрогенизации двенадцати спиртов на окисном катализаторе доказывает ориентацию молекул реагирующими атомами к катализатору. Определены изменения свободной энергии, энтальпии и энтропии адсорбции на активных центрах из адсорбционных коэффициентов. Разработан метод получения изопрена из изопентенов с высокими выходами, имеющий практическое значение, и исследована кинетика этой реакции. Найдено, что молекулы спиртов на окиси алюминия при низкой температуре адсорбируются параллельно поверхности, а при высокой — перпендикулярно к ней. Аналогичный результат найден в лаборатории А. В. Киселева на саже. Исследована дегидрогенизация циклогексана на рении, предсказанная мультиплетной теорией. Найдено, что важно также структурное соответствие катализатора и носителя; наиболее активен рений на угле.

Что касается работ 1956—1957 гг. по энергетическому соответствию, то М. И. Темкин, а также Н. И. Кобозев, вывели уравнения, такие же, как уравнения мультиплетной теории. Докладчик уточнил данные им ранее значения энергий связи элементов органических соединений с никелем. Новые данные применены для расчета последовательности реакций при гидрогенизации многочисленных полифункциональных соединений. Разработан новый вариант кинетического метода определения энергий связи с катализаторами, основанный на мультиплетной теории. Этим способом были определены энергии связи с железом, палладием и платиной. Данные позволили объяснить закономерности замыкания и размыкания углеродных циклов, найденные Б. А. Казанским с сотрудниками.

Особенно обширный цикл работ по кинетическому определению энергий связи с катализатором проведен для большого числа окислов (и, в частности,— редких земель) и реакций дегидрогенизации углеводородов и спиртов, а также дегидратации последних. Найдены новые катализаторы, определена зависимость энергий связи от химической природы и генезиса катализаторов, от природы носителя. Найдено, что имеется значительное различие в энергиях связи у катализаторов дегидратации и катализаторов смешанного действия. Результаты находятся в соответствии с мультиплетной теорией. Указанные выше работы позволили распространить мультиплетную теорию на ферментативный и асимметрический катализ.

Доктор хим. наук Б. М. М и х а й л о в сделал доклад на тему: «Синтез и превращения хлоридов борорганических соединений». Эфиры борорганических кислот реагируют с пятихлористым фосфором, обменивая алкоксильные группы на атомы хлора. Реакция является общим, простым способом получения хлоридов борорганических соединений. Из эфиров дизамещенных борных кислот этим методом могут быть получены как симметричные, так и несимметричные диалкил- и диарилборхлориды, а также алкиларилборхлориды. Эфиры монозамещенных борных кислот образуют, в зависимости от соотношения реагентов, или эфиры алкил-(арил)хлорборных

кислот или алкил-(арил) бордихлориды. В докладе приведены результаты исследования химических свойств различных классов хлоридов борорганических соединений, ставших доступными вследствие открытия простого способа их получения. Изучались их реакции с водой, спиртами, органическими кислотами и ангидридами, аммиаком, аминами. Установлено, что превращения хлоридов борорганических соединений протекают через стадию образования промежуточных комплексных соединений и часто сопровождаются процессами симметризации. Реакционная способность хлоридов сильно зависит от природы органических радикалов, входящих как в их состав, так и в состав реагентов. Исследование реакционной способности хлоридов привело к получению различных новых видов борорганических соединений.

Доклад вызвал оживленную дискуссию, в которой приняли участие член-корр. АН СССР А. Д. Петров, акад. М. М. Шемякин, д-р хим. наук К. М. Горбунова и др. Было отмечено, что борорганические соединения уже находят важные практические применения, что работы в этой области могут представлять не только теоретический, но и практический интерес.

СИМПОЗИУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ И НЕСИЛИКАТНОЙ ХИМИИ КРЕМНИЯ В ДРЕЗДЕНЕ 12—14 МАЯ 1958 г.

Симпозиум по органической и несиликатной химии кремния в Дрездене (12—14 мая с. г.) был организован Химическим обществом Германской Демократической Республики. На симпозиуме было заслушано и обсуждено 28 докладов: 13 докладов сделали химики Германской Демократической Республики, 8 — химики Советского Союза и 7 — химики Западной Германии. Более половины докладов было посвящено исследованиям в области органической химии кремния, остальные — касались вопросов несиликатной химии кремния, анализа кремнеорганических соединений и некоторых специальных областей применения органических соединений кремния в технике. Симпозиум, проходивший в здании института ботаники Высшей технической школы, привлек внимание не только ученых и практиков ГДР, работающих в области химии кремния, но и специалистов других стран — СССР, Чехословацкой Народной Республики и Федеративной Республики Германии. Кроме официальной делегации от Академии наук СССР (Н. С. Наметкин — руководитель делегации, М. Г. Воронков, А. А. Жданов, Д. Н. Андреев, В. А. Пономаренко) в работе симпозиума принимали участие 24 научных работника и инженера из Советского Союза, работающих в области химии кремнеорганических соединений.

В этом сообщении, естественно, невозможно даже кратко остановиться на всех заслушанных докладах. Остановимся лишь на некоторых из них. Половина докладов химиков ГДР принадлежала сотрудникам Института химии силиконов и фторорганических соединений в Радебойле. Остальные доклады химиков ГДР характеризовали собой некоторые направления органической и несиликатной химии кремния, разрабатываемые в высших учебных заведениях Галле, Иены, Ростока и Дрездена.

Одним из наиболее крупных докладов кремнеоргаников ГДР был доклад Р. Мюллера, руководителя Института химии силиконов в Радебойле. В этом докладе, носившем теоретический характер, Р. Мюллер рассмотрел в историческом плане развитие органической и неорганической химии кремния как с точки зрения черт сходства кремния с углеродом, так и различия этих элементов. Используя представления об участии $3d$-орбит кремния в образовании комплексных связей, Р. Мюллер сделал попытку объяснить с единой точки зрения механизмы таких реакций кремнеорганических соединений, как омыление, фторирование, полимеризация, гидролиз и т. п.

Проблеме взаимного влияния атомов, проявляющегося в колебательных спектрах (раман- и инфракрасные спектры) соединений кремния, был посвящен обстоятельный доклад Г. Кригсманна. Изучение межатомных расстояний, силовых констант ряда кремнеорганических соединений позволило автору подтвердить отмечавшееся и ранее усиление взаимодействия связей электроотрицательных элементов с кремнием. Эти особенности связей электроотрицательных элементов с кремнием связаны, по мнению автора, со стремлением атома Si заполнить незанятые $3d$-орбиты.

Хочется отметить еще два доклада кремнеоргаников ГДР — С. Мункельта и Г. Бейера. Доклад С. Мункельта касался синтеза алкенилсиланов из хлоралкилсиланов реакцией дегидрохлорирования над ферросилицием при повышенных температурах. Мункельтом разработан непрерывный метод получения алкенилсиланов (винилтрихлорсилана, аллилтрихлорсилана и других) этой реакцией. Этот метод может представить и практический интерес. Доклад Г. Бейера был посвящен очень тщательному изучению реакции взаимодействия четыреххлористого углерода с кремнием при температурах 200—400°. Автору этой работы удалось найти оптимальные условия ее проведения (~310°), при которых образуется максимальное количество продуктов прямого синтеза, содержащих связи Si—C и сравнительно небольшое количество четыреххлористого кремния. Из смеси продуктов реакции удалось выделить

такие соединения, как — $Cl_3SiC{\equiv}CSiCl_3$, $Cl_3SiC(Cl){=}C(Cl)SiCl_3$ и $(Cl_3Si)_4C$. Предполагается следующий механизм реакции:

$$Cl_4C \rightarrow Cl_3CCCl_3 \rightarrow Cl_2C = CCl_2 \xrightarrow{Si} Cl_3SiC(Cl) = C(Cl)SiCl_3$$

$$Cl_2C = CCl_2 \rightarrow ClC \equiv CCl \xrightarrow{Si} Cl_3SiC \equiv CSiCl_3$$

На симпозиуме живо обсуждались также доклады Г. Шотта, Ф. Рунге, Г. Весселя, Г. Ройтера, Р. Кене, Х. Дате, Г. Бехерера и О. Дюринга, свидетельствующие о развитии исследований в области теоретической и прикладной химии кремния в ГДР.

Доклады советских кремнеоргаников были заслушаны на второй и третий день симпозиума. Перед началом наших докладов руководитель советской делегации докт. хим. наук Н. С. Наметкин в кратком вступительном слове от имени всех присутствующих советских химиков и инженеров поблагодарил Немецкое химическое общество и руководителя симпозиума проф. Р. Мюллера за приглашение на симпозиум и передал привет немецким химикам, работающим в области органической и неорганической химии кремния, от советских кремнеоргаников. Проф. Р. Мюллер в ответном слове отметил положительный факт участия советских кремнеоргаников в работе симпозиума. На симпозиум были представлены доклады от ряда лабораторий Советского Союза, работающих в области кремнеорганических соединений (К. А. Андрианова, Б. Н. Долгова, А. Д. Петрова, А. В. Топчиева).

А. А. Жданов от имени К. А. Андрианова и своего (Институт элементоорганических соединений, Москва) сделал два доклада, касавшихся синтеза полиорганометаллсилоксанов, содержащих Al, Ti, P и другие металлы. Оба эти доклада, как и другие доклады нашей делегации, вызвали большой интерес аудитории. Советским химикам достаточно хорошо известны эти направления работ К. А. Андрианова, широко развиваемые им в последние годы. Интересные результаты работ по действию разнообразных органических и неорганических кислот и альдегидов на диэтилдиэтоксисилан и его смеси с триэтилэтоксисиланом, приводящему к образованию полидиэтилсилоксановых жидкостей, содержались в докладе Н. С. Лезнова, Л. А. Сабун и К. А. Андрианова. Работа была доложена Н. С. Лезновым. Д. Н. Андреев (Институт химии силикатов, Ленинград) доложил о действии тихого электрического заряда на CH_3SiCl_3 и $(CH_3)_2SiCl_2$. В работе были обстоятельно обследованы образующиеся при этом продукты конденсации — $Cl_3SiCH_2Si(Cl)_2CH_2SiCl_3$, $Cl_3SiCH_2CH_2Si(Cl)_2CH_2SiCl_3$, $CH_3Si(Cl)_2CH_2Si(Cl)_2CH_3$ и др. Полученные результаты могут быть хорошо объяснены с точки зрения радикально-цепного механизма реакции.

Разработке двух новых методов синтеза разнообразных алкилалкоксисиланов и силоксанов реакциями расщепления линейных и циклических полисилоксанов алкокси- и галогенсиланами в присутствии нуклеофильных (KOH и др.) и электрофильных ($FeCl_3$) реагентов был посвящен обстоятельный доклад М. Г. Воронкова (Институт химии силикатов, Ленинград). В работе М. Г. Воронкова были подробно разобраны механизмы этих двух реакций. В докладе А. В. Топчиева, Н. С. Наметкина, Т. И. Чернышевой и С. Г. Дургарьян (Институт нефти АН СССР, Москва) были изложены новые результаты в изучении реакции присоединения разнообразных алкил-, арил- и хлоркремнегидридов к аллил- и диаллилсиланам, аллилоксисиланам, аллиловому спирту, диметилэтинилкарбинолу и другим третичным спиртам. В качестве катализаторов реакции были использованы перекись бензоила и платинированный уголь. Доклад был прочитан Н. С. Наметкиным.

От Института органической химии (Москва) на симпозиуме было доложено 2 работы. Исследования по синтезу и изучению свойств разнообразных ацетиленовых и диеновых кремнеорганических соединений были представлены в докладе А. Д. Петрова, С. И. Садых-Заде и Л. Л. Щуковской. В. А. Пономаренко доложил на симпозиуме результаты работ по синтезу ряда фторированных кремнеорганических мономеров: $CH_3Si(Cl)_2CF_2CF_2H$, $CH_3Si(Cl)_2CF_2CF(Cl)H$, $CH_3Si(Cl)_2$-CH_2CF_2H, $RSi(Cl)_2CH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2H$, $RSi(Cl)_2CH_2CH_2CH_2OCF_2CF(Cl)H$ и других реакцией присоединения кремнегидридов к ненасыщенным соединениям, содержащим фтор, в присутствии таких катализаторов, как Pt на угле, Pt на SiO_2 и H_2PtC_6.

Из докладов западно-германских химиков следует отметить доклады Ф. Хенглейна, Г. Кольшюттера, Г. Фрица и У. Ваннагата. Доклад Ф. Хенглейна (Карлсруэ) был посвящен разработке методов синтеза полисилоксанов, содержащих в своей цепи группы O—CH_2—O, O—$CH(CCl)_3$, а также B, P, N, As, Pb, Sn, Sb и другие элементы. В основном Хенглейн изучал реакцию алкил- и арилхлорсиланов с гидроксилсодержащими органическими соединениями или их производными — диацетатом метиленгликоля, хлоралем, терефталевой кислотой, резорцином, пирокатехином, галловой кислотой, аминокислотами, гидроксиламином и другими органическими соединениями этого типа. Как заявил Ф. Хенглейн, полученные полимеры практического значения не имеют: цель исследования заключалась лишь в разработке методов синтеза новых модифицированных полисилоксанов. В работе

Г. Кольшюттера (Дармштадт) алкилсиланхлориды использованы для изучения вопросов состояния связей в системе силикагель—вода. Так, при обработке силикагеля $(CH_3)_3SiCl$ имеет место образование поверхностных кремнеорганических соединений. Это взаимодействие изучено весьма тщательно с использованием аналитических методов. Полученные данные важны для выяснения вопросов адсорбции воды силикагелем.

Два доклада У. Ваннагата (Аахен) касались химии неорганических соединений кремния. Так, в первом докладе автор изложил результаты работы по получению и изучению свойств ряда кремнеорганических производных гидразина. Во втором докладе У. Ваннагат представил результаты исследования разнообразных аддуктов силангалогенидов с N-гетероциклами—пиридином, α-пиколином, коллидином, хинолином, 8-оксихинолином и др. Получены следующие аддукты: $SiF_4 2Py$, $SiCl_4 \cdot 2Py$, $HSiCl_3 \cdot 2Py$, $SiBr_4 \cdot 2Py$, $SiJ_4 \cdot 4Py$, $Si_2Cl_6 \cdot 3Py$, $Si_3Cl_8 \cdot 2Py$ и др. Вместе с тем изучены и реакции их с H_2O, CH_3OH, H_2S, SO_2, SO_3, HCl. Вопрос о строении этих аддуктов может представить интерес для выяснения природы химической связи кремния с другими элементами и изучения специфики реакционной способности как неорганических, так и органических соединений кремния.

Г. Фриц (Мюнстер) доложил о результатах исследования реакции силанов с этиленом, а также о теормическом распаде алкилсиланов и хлоралкилсиланов.

Симпозиум в Дрездене показал, что в Германской Демократической Республике, а также в Западной Германии фронт теоретических, синтетических и прикладных работ в области органической и неорганической химии кремния в последние годы расширился. Несмотря на насыщенность программы симпозиум прошел организованно и принес несомненную пользу его участникам.

В заключение гостям из СССР и Чехословацкой Народной Республики была предоставлена возможность ознакомиться с Институтом химии силиконов и фторорганических соединений в Радебойле, а также промышленным производством силиконов в Нюнхрице. Основной задачей Института химии силиконов и фторорганических соединений является изыскание способов получения и технического применения кремне- и фторорганических материалов в разнообразных отраслях техники и промышленности. В Институте занято ~210 научных сотрудников, инженеров, лаборантов, рабочих и обслуживающего персонала. Решение практически важных задач характерно для всех лаботаторий института: прямого синтеза, силиконовых масел, силиконового каучкука, силиконовых смол и лаков, лаборатории фторорганических материалов, опытных установок, аналитической лаборатории и лаборатории физических и физико-химических испытаний полимеров. Благодаря работам института стало возможным практическое производство силиконов в ГДР (Нюнхриц): прямой синтез метилсиланхлоридов, производство метилфенилсиликоновых лаков, масел, консистентных смазок, антивспенивателей, гидрофобизирующих и других материалов.

В ближайшие годы производство кремнеорганических материалов предполагается значительно расширить. С этой целью будут расширены Институт химии силиконов и фторкремнеорганических материалов в Радебойле и промышленное производство силиконов в Нюнхрице. Строительство новых лабораторий и цехов в этих точках уже начинается. Уезжая из Германской Демократической Республики, мы вынесли убеждение, что новые стоящие перед промышленностью кремнеорганических материалов ГДР задачи будут успешно решены.

В. А. Пономаренко

Поправка

В № 9 журнала за 1958 г. на стр. 1036 строку 8 снизу следует читать: $(5{,}0 \pm 0{,}5) \cdot 10^{10}$ *г/см²·сек⁻¹*.

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Цена 10 р. 50 к.

Открыта подписка на 1959 год

на новый журнал Академии наук СССР

«ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ»

Журнал «Высокомолекулярные соединения» — ведущий орган Академии наук СССР в области химии и физики полимеров и мономеров. В нем будут разрабатываться общие вопросы теории высокомолекулярных соединений, важные для развития производства, переработки и применения полимерных материалов.

В журнале будут публиковаться оригинальные теоретические исследования и итоги экспериментальных работ по высокомолекулярным соединениям, выполненные в институтах и лабораториях Академии наук СССР, высших учебных заведениях и промышленных предприятиях страны. К участию в журнале привлекаются как советские, так и зарубежные ученые.

Журнал «Высокомолекулярные соединения» рассчитан на научных работников, аспирантов, преподавателей высших учебных заведений, работников научно-исследовательских институтов, лабораторий и промышленных предприятий.

Подписная цена на год за 12 номеров — 150 руб.

Подписка принимается в городских отделах «Союзпечати», конторах и отделениях связи, в пунктах подписки и общественными уполномоченными на заводах и фабриках, в научно-исследовательских институтах, учебных заведениях, учреждениях и организациях.

Подписка принимается также отделениями и магазинами «Академкнига» и конторой «Академкнига» по адресу:

Москва, К-12, ул. Куйбышева, 8

«АКАДЕМКНИГА»

